5. FOLGE, 1930, BAND 6, HEFT 5

ANNALEN

DER

PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff, G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 398. Band

Kuratorium:

F. Paschen M. Planck R. Pohl A. Sommerfeld M. Wien E. Warburg

Unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L. M. PLANCK, Berlin



LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Im Jahre 1930 erscheinen die Bände 4, 5 und 6 mit je 8 Heften. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 28.— zuzüglich Rm. 1.60 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 2.— für das Ausland. Redaktionsschluß am 17. Septbr. 1930.

Inhalt

Hermann Gundermann-Köln, Untersuchungen über den Einfluß starker elektrischer Felder auf die Dielektrizitätskonstante von	Selte 545
Flüssigkeiten. (Mit 12 Figuren). D. N. Nasledow u. P. W. Scharawsky-Kiew, Die Abhängigkeit des Ionisationsstromes im Zeresin von der Temperatur. (Mit 3 Figuren)	
R. Ladenburg und W. Tietze-Berlin-Dahlem, Untersuchungen über die physikalischen Vorgänge bei der sogenannten elektrischen Gasreinigung: II. Teil. Die Wirkung des elektrischen Windes. (Mit 11 Figuren)	
W. M. Tutschkewitsch-Kiew, Durchgang deselektrischen Stromes durch festes Paraffin im Dunkeln und bei Röntgenbestrahlung. (Mit 9 Figuren)	
J. Stark-Großhesselohe-München, Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur: VIII. Gerichtete und polarisierte Röntgen- strahlung aus einem Kristall. (Mit 4 Figuren)	637
J. Stark-Großhesselohe-München, Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur: IX. Die Axialität der Valenzfelder des Kohlenstoff- und Stickstoffatoms. (Mit 6 Figuren)	663

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. E. Grüneisen, Marburg/L., Mainzer Gasse 33, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen,

welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die

Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Abhandlungen ist die Mitteilung beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Bei den Zitaten wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, welches jedem Jahrgang der "Physikalischen Berichte" vorangestellt ist.



ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, 1930, BAND 6, HEFT 5

Untersuchungen über den Einfluβ starker elektrischer Felder auf die Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten¹)

Von Hermann Gundermann

(Mit 12 Figuren)

Einleitung

Wird ein Dielektrikum durch ein elektrisches oder magnetisches Kraftfeld polarisiert, so bestehen drei Polarisationsmöglichkeiten. Einmal tritt durch die in den Atomen des Dielektrikums quasi-elastisch gebundenen Elektronen eine Elektronenpolarisation \mathfrak{B}_a auf. Besteht das Dielektrikum aus Molekülen, so verschieben sich auch noch die Atome der Moleküle gegeneinander, und zu der Elektronenpolarisation kommt eine Atompolarisation \mathfrak{B}_a hinzu. Sind die Moleküle frei beweglich und besitzen sie auch ohne die Wirkung eines äußeren Feldes "polare" Ladungen, so drehen sie sich beim Anlegen eines elektrischen Feldes mehr oder weniger in die Feldrichtung, und es ergibt sich so eine Orientierungspolarisation \mathfrak{B}_0 , so daß sich die gesamte Polarisation des Dielektrikums zusammensetzt aus der Verschiebungspolarisation \mathfrak{B}_0 , und der Orientierungspolarisation \mathfrak{B}_0 :

$$\mathfrak{P}=\mathfrak{P}_a+\mathfrak{P}_a+\mathfrak{P}_0.$$

Das an einem Molekül angreifende innere Feld F setzt sich zusammen aus dem äußeren Felde E und aus einem der Polarisation B pro Raumeinheit proportionalen Betrag:

$$\mathfrak{F}=\mathfrak{E}+\tfrac{4\pi}{3}\mathfrak{P}\;.$$

Die Anwendbarkeit dieser Formel ist aber nur eine beschränkte. Denkt man sich etwa um ein Molekül eine kleine Kugel, deren Radius groß gegenüber den molekularen Ab-

¹⁾ Kölner Dissertation.

ständen, aber klein im Verhältnis zu den gewöhnlichen mikroskopischen Ausdehnungen ist, so ist bei der Herleitung obiger Formel die Kraftkomponente \mathfrak{F}^* vernachlässigt, die auf das Molekül von der in der kleinen Kugel sich befindenden Substanz ausgeübt wird. Bei Gasen ist die Annahme \mathfrak{F}^* gleich Null wegen des großen Abstandes der Moleküle gerechtfertigt, bei Flüssigkeiten aber darf man diese Annahme nur dann machen, wenn die Flüssigkeiten nicht assoziiert sind.

Debye hat bisher seine Dipoltheorie nur für den Fall nicht assoziierter Flüssigkeiten entwickelt und aus ihr gefolgert, daß die Dielektrizitätskonstante nicht assoziierter Dipolflüssigkeiten in starken elektrischen Feldern nach bestimmten

Gesetzen abnimmt.

Für kleine Änderungen der DEK, ergibt sich eine Abnahme nach der Formel

$$\Delta \varepsilon = \frac{4\pi}{15} \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{3} \right)^4 \cdot \frac{n \cdot \mu^4}{k^3 \cdot T^3} \mathfrak{E}^{2}),$$

also proportional dem Quadrat der angelegten Feldstärke.

 $\varepsilon_0 = \text{DEK. für schwache Felder,}$

n = Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter,

 $\mu = Dipolmoment,$

k = Boltzmannsche Konstante,

T = Absolute Temperatur.

Dabei ist aber noch der Kerreffekt unberücksichtigt geblieben: Nicht nur Dipole, sondern auch unpolare Moleküle werden nämlich durch starke Felder orientiert. Jedes Moleküle kann bezüglich seiner Deformierbarkeit durch drei Hauptpolarisierbarkeiten in drei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen dargestellt werden; bei verschiedenen Hauptpolarisierbarkeiten wird dann durch ein elektrisches Feld eine Orientierung hervorgerufen, und zwar ist diese proportional dem Quadrat der Feldstärke. Sie ist aber sehr viel kleiner als der durch die Dipole hervorgerufene Effekt, und daher ist in obiger Formel das den Kerreffekt wiedergebende Glied weggelassen worden. Wie der Faktor $\left(\frac{\varepsilon_0+2}{3}\right)^4$ zeigt, sollte die Abnahme der DEK. um so größer sein, je größer ε_0 ist. Nun

¹⁾ Nach Debye, Polare Molekeln, 1929.

0-

er

as b-

h

t,

in

11

e-

1-

n

b-

le

ül

t-

n

t-

ie

al

er

st

ie

n

zeigen aber die Messungen von J. Malsch¹) an Wasser $(\varepsilon = 80)$, Nitrobenzol $(\varepsilon = 36)$ und Äthylalkohol $(\varepsilon = 26)$, daß der Effekt mit wachsender DEK. nicht zunimmt, sondern im Gegenteil abnimmt. So berechnete Malsch z. B. für Wasser nach der Debyeschen Theorie für $E = 100\,000\,\mathrm{Volt/cm}$: $\frac{\Delta\,\varepsilon}{\varepsilon} = 13.9\,\mathrm{Proz.}$, während er bei 250 000 Volt/cm nur 0,7 Proz. beobachten konnte. Vom Standpunkt der Dipoltheorie muß man demnach bei diesen Flüssigkeiten Assoziationserscheinungen annehmen und die innere Feldstärke \mathfrak{F} unter Berücksichtigung des Beitrages \mathfrak{F}^* berechnen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Abhängigkeit des Spannungseffektes von der DEK. von Flüssigkeiten genauer zu untersuchen, um weiteres Material für die Debyesche Theorie zu beschaffen, insbesondere bezüglich der Erweiterung dieser Theorie auf assoziierte Flüssigkeiten.

Die Auswahl der zu untersuchenden Flüssigkeiten (ϵ) geschah mit Berücksichtigung einer Arbeit von Ostwald²), der auf einen für unsere Betrachtungen bemerkenswerten Zusammenhang zwischen der Molekularpolarisation und der DEK. verschiedener Substanzen aufmerksam machte. Trägt man nämlich für die verschiedenen Substanzen die Molekularpolarisation als Funktion der DEK. auf, so erhält man eine Mittelwertskurve, die ein Maximum für Werte der DEK. besitzt, die ungefähr zwischen $\epsilon = 10$ und $\epsilon = 20$ liegen.

Um eine Übersicht über den Zusammenhang zwischen der DEK. und ihrer Änderung in starken elektrischen Feldern in Abhängigkeit von der DEK. zu erhalten, untersuchte ich Dipolflüssigkeiten von $\epsilon=4,2-55,6$: Äther $(\epsilon=4,2)$, Chlorbenzol $(\epsilon=5,6)$, Anilin $(\epsilon=7,3)$, Benzylalkohol $(\epsilon=13,6)$, n-Amylalkohol $(\epsilon=15,4)$, n-Butylalkohol $(\epsilon=18,4)$, n-Propylalkohol $(\epsilon=21,2)$, Äthylalkohol $(\epsilon=26)$, Methylalkohol $(\epsilon=31,2)$, Glyzerin $(\epsilon=55,6)$ und ferner Benzol $(\epsilon=2,265)$ als dipollose Substanz.

Außerdem untersuchte ich die Abhängigkeit der DEK. von der Feldstärke bei Gemischen polarer Flüssigkeiten, um

¹⁾ J. Malsch, Phys. Ztschr. 29. S. 770. 1928.

²⁾ W. Ostwald, Ztschr. f. Kolloidehem. 45. S. 78. 1928.

Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, wie wohl die Dipole der Komponenten der Gemische aufeinanderwirken. Zur Untersuchung gelangten Gemische von Äthylalkohol-Wasser und

Äthvlalkohol-Propvlalkohol.

Wenn man eine Lösung polarer Moleküle in einem nichtpolaren Lösungsmittel sich herstellt, so ist es bei kleineren
Konzentrationen unwahrscheinlich, daß die gelösten Moleküle
in starke Wechselwirkung treten, es könnte vielmehr nur jene
Beeinflussung der Moleküle untereinander von Bedeutung
sein, die sich zwischen den polaren und den sie unmittelbar
umgebenden nichtpolaren Molekülen des Lösungsmittels abspielen. Wie aber z. B. Williams¹) zeigen konnte, ist innerhalb der experimentellen Fehler die Molekularpolarisation und
damit das elektrische Moment eines gelösten Moleküls vom
dipolfreien Lösungsmittel unabhängig.

Bei niederen Konzentrationen einer Dipolsubstanz in einer dipolfreien Substanz darf man dann wohl $\mathfrak{F}^*=0$ als gültig ansehen, und das innere Feld \mathfrak{F} im Dielektrikum aus $\mathfrak{F}=\mathfrak{E}+\frac{4\pi}{3}\,\mathfrak{P}$ berechnen. In diesem Falle müßten theoretischer und experimenteller Wert der Spannungsabhängigkeit

der DEK. übereinstimmen.

Bei höheren Konzentrationen werden sich schließlich doch wieder Assoziationserscheinungen bemerkbar machen.

Um auch dieses Verhalten einer Dipolffüssigkeit in einer dipollosen näher zu untersuchen, beobachtete ich das Verhalten von Lösungen polarer Flüssigkeiten (Äthyl- und Butylalkohol) wachsender Konzentration in einem nichtpolaren Lösungsmittel (Benzol) im elektrischen Felde.

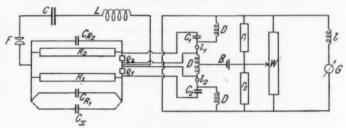
Die experimentelle Anordnung

Die Änderung der DEK. (also der Kapazität des mit dem zu untersuchenden Dielektrikum gefüllten Kondensators) wurde mit der von M. Wien im Prinzip angegebenen und von J. Malsch weiterentwickelten Einfunkenmeßmethode gemessen. Die Anordnung ist in Fig. 1 schematisch wiedergegeben; sie eignet sich im Gegensatz zu den Methoden, die mit Schwe-

¹⁾ J. W. Williams, Phys. Ztschr. 29. S. 174. 1928.

bungen ungedämpfter elektrischer Wellen arbeiten ¹), auch zu Untersuchungen noch verhältnismäßig gut leitender Substanzen ($\sigma = 10^{-6} \ \Omega^{-1} \ \mathrm{cm}^{-1}$).

Eine Kapazität C wird durch eine Funkenstrecke F über eine Selbstinduktion L und zwei Widerstände R_1 und R_2 , denen Kapazitäten C_{R_1} und C_{R_2} bzw. C_{R_3} und C_x parallel geschaltet



Die Versuchsanordnung Fig. 1

sind, entladen. C_{R_z} ist ein fester Kondensator, während der parallel zu R_1 geschaltete Kondensator C_{R_1} veränderlich ist. C_{R_1} kann abwechselnd mit dem zu messenden Kondensator C_x in den Schwingungskreis geschaltet werden. Mit dem Schwingungskreis ist durch die Kopplungswiderstände ϱ_1 und ϱ_2 ein Bolometer als Empfangskreis angekoppelt. Wegen näherer Einzelheiten der Gesamtanordnung vgl. die Arbeiten von Wien und Malsch. 2)

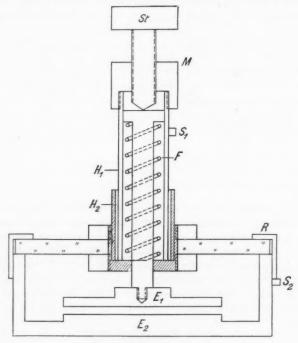
Die Meßkondensatoren

Als feste Kapazität C_{R_2} und als Vergleichskapazität C_{R_1} wurden veränderliche Ölkondensatoren benutzt. Diese bestanden teils aus Platten-, teils aus Zylinderkondensatoren, die je aus einem festen äußeren und einem beweglichen inneren Zylinder, der sich mit einem Schneckengetriebe axial verschieben ließ, bestanden. Als Meßkondensator C_x wurde zu

¹⁾ J. Herweg, Ztschr. f. Phys. 3. S. 36. 1920; J. Herweg und W. Pötzsch, Ztschr. f. Phys. S. S. 1. 1921; F. Kautzsch, Phys. Ztschr. 29. S. 105. 1928.

²⁾ J. Malsch, Ann. d. Phys. 83, S. 305, 1927; 84, S. 841, 1927. Phys. Ztschr. 29, S. 770, 1928.

Messungen von Flüssigkeiten mit DEK. von 80—20 die bereits von Malsch angegebene Konstruktion benutzt. Die Elektroden bestanden aus Platin und hatten 12 und 20 mm Durchmesser Für Messungen von Flüssigkeiten mit DEK. unter 20 waren,



Der Meßkondensator Fig. 2

um bei der konstant bleibenden Kapazität einen genügend kleinen Abstand der Kondensatorplatten zu erhalten, wesentlich größere Plattendurchmesser erforderlich. Es wurden Messinggefäße teils ohne, teils mit starker Nickelauflage verwandt. Eine zweckmäßige Konstruktion der Kondensatoren zeigt Fig. 2.

Die untere Elektrode E_1 wurde, wie die Figur zeigt, durch das zylindrische Gefäß selbst gebildet. Eine Feder F im Innern der Messinghülse H_1 drückte die andere Elektrode E_2

gegen die Stellschraube St, die in Zehntel Grad geteilt war und deren Gewinde 1/2 mm Ganghöhe hatte. Die ganze Mikrometervorrichtung M war mit der Hülse H, fest verschraubt. Diese Hülse wurde mit Woodschem Metall in eine zweite Hülse H_2 eingekittet, auf die an ihrem unteren Ende zwei Messingringe aufgeschraubt waren, die einen auf das Kondensatorgefäß passenden Glasring von 4 mm Dicke festhielten. Dieser Glasring konnte dann mittels eines Messingringes R fest auf das Kondensatorgefäß aufgeschraubt oder durch einen Bajonettverschluß festgeklemmt werden. Kittung war erforderlich, um eine genaue Parallelität der beiden Elektroden zu erzielen. Die Justierung erfolgte derart, daß der Glasring zuerst auf das Gefäß aufgeschraubt und bei genau aufeinanderliegenden Elektroden die Hülse H_1 in die Hülse H_2 eingekittet wurde. Die Elektrodenplatten hatten Durchmesser von 40, 50 und 70 mm. S_1 und S_2 sind die beiden Stromzuführungen. Der Meßkondensator stand auf einer Glasplatte, die auf Porzellanisolatoren aufgekittet war.

Ausführung der Messungen

Zuerst werden nur die Widerstände R_1 und R_2 in den Hauptkreis eingeschaltet und solange durch kleine Zusatzwiderstände verändert, bis bei kleiner Funkenschlagweite (0,5-1 mm) kein Galvanometerausschlag mehr erfolgt. Dann werden die Kapazitäten C_{R_1} und C_{R_2} parallel zu den Widerständen R_1 und R_2 geschaltet und so lange verändert, bis wieder die Nullstellung des Galvanometers erzielt ist. C_{R_i} wird nun durch die zu untersuchende Kapazität C_x ersetzt, die auch so lange variiert wird, bis das Galvanometer keinen Ausschlag mehr zeigt. Unter Konstanthaltung aller Größen des Schwingungskreises wird dann die Funkenstrecke und damit die Feldstärke zwischen den Elektroden des Meßkondensators variiert. Für jede Stellung der Funkenstrecke wurden in der Regel bei zehn Stromstößen die Galvanometerausschläge beobachtet, dann wurde ihr Mittelwert bestimmt. Hierauf wurde der Vergleichskondensator eingeschaltet und wieder je zehnmal der Ausschlag des Galvanometers bei zwei verschiedenen Stellungen $C_{\nu_{\bullet}}$ und $C_{\nu_{\bullet}}$ von $C_{R_{\bullet}}$ beobachtet.

Die Kapazität des Vergleichskondensators war dabei so weit abgeändert, daß der beim Einschalten des Meßkondensators C_x erhaltene Galvanometerausschlag zwischen den beiden Ausschlägen des Vergleichskondensators in den Stellungen C_{V_1} und C_{V_2} lag. Durch Interpolation ergab sich dann der Wert der durch die Änderung der DEK. hervorgerufenen Änderung der Kapazität des Meßkondensators. Kleine Versuchsfehler, die sich z. B. durch Temperaturschwankung ergaben, konnten dadurch bestimmt werden, daß abwechselnd bei hohen und niedrigen Feldstärken gemessen wurde.

Fehlerquellen

1. Kapazitäts- und Widerstandsempfindlichkeit

Die beschriebene Methode eignet sich sowohl zur Messung von Kapazitäts- als auch von Widerstandsänderungen sehr gut.1) Man muß bei Kapazitätsmessungen dafür sorgen, daß sich Widerstandsänderungen gegenüber den Kapazitätsänderungen nicht bemerkbar machen. Nun gilt aber bei Flüssigkeiten mit größerer Leitfähigkeit, wie M. Wien beobachtete, in hohen elektrischen Feldern nicht mehr das Ohmsche Gesetz, weil sich die Leitfähigkeit mit der Feldstärke ändert, und zwar nimmt mit wachsender Feldstärke der Widerstand ab. Dadurch wird der Stromeffekt vergrößert und infolgedessen auch die zur Kompensation benutzte Vergleichskapazität, so daß sich die Leitfähigkeitsänderung als eine scheinbare Vergrößerung der Kapazität geltend macht. "Leitfähigkeitswirkung" hängt aber außer von der DEK. & und der Leitfähigkeit o der zu untersuchenden Flüssigkeit noch von den Parametern des Schwingungskreises ab. Will man die Meßanordnung also möglichst kapazitätsempfindlich gestalten, so wird man neben einer Verringerung der Leitfähigkeit der Untersuchungssubstanz durch geeignete Wahl der Konstanten des Schwingungskreises eine möglichst große Empfindlichkeit gegenüber Kapazitätsänderungen ΔC_R und zu

Vgl. J. Malsch u. M. Wien, Ann. d. Phys. 83. S. 305. 1927;
 J. Malsch, Ann. d. Phys. 84. S. 841. 1927; Phys. Ztschr. 29. S. 770. 1928;
 Ann. d. Phys. [5] 3. S. 803. 1929.

gleicher Zeit eine möglichst geringe Empfindlichkeit gegenüber Widerstandsänderungen ΔR herzustellen versuchen. 1)

Wie Malsch theoretisch zeigen konnte, kann man den Wert $\frac{\Delta C_R}{C_R}$ angeben, der einen Wert $\frac{\Delta R}{R}$ gerade kompensiert; das

Verhältnis $\frac{\Delta C_R}{C_R} / \frac{\Delta R}{R}$ hängt von l/r ab, wo l die Selbstinduktion und r der Widerstand des Baretterkreises bedeutet, und zwar nimmt mit zunehmendem Werte von l/r auch die Empfindlichkeit der Anordnung hinsichtlich Widerstandsänderungen gegenüber der auf Kapazitätsänderungen zu. Will man also bei gegebenen Größen des Hauptkreises eine höhere Kapazitätsempfindlichkeit erzielen, so muß man versuchen, l/r möglichst klein zu machen. Man könnte dieses Verhältnis durch Vergrößerung von r verkleinern, dabei zeigt sich aber, daß man r nicht beliebig groß machen darf, weil dann die Empfindlichkeit der Anordnung stark sinkt. Somit bleibt nur übrig, die Selbstinduktion l zu verkleinern. Man schließt zu diesem Zwecke die Baretterlampen mit sehr eng beieinander geführten Doppelleitungen an die Anordnung an.

Ein Beispiel der Prüfung der Empfindlichkeit der Anordnung für Kapazitäts- bzw. Widerstandsänderungen möge

das Vorstehende erläutern:

Die verwandten Elemente der Meßanordnung sind:

 $C = 3000 \text{ cm} = \frac{1}{3} \cdot 10^{-17} \text{ elm. CGS.-Einh. } L = 1500 \text{ cm.}$

 $R = 300 \text{ Ohm} = 3.10^{11} \text{ elm. CGS.-Einh.}$

 $C_R=185~\mathrm{cm}=\frac{185}{9}\cdot 10^{-20}$ elm, CGS.-Einh, $~l=574~\mathrm{cm}.$

Schalten wir die Widerstände R_1 und R_2 und die Kapazitäten C_{R_1} und C_{R_2} in den Schwingungskreis ein, so erhalten wir, wenn $R_1=R_2$, $C_{R_1}=C_{R_2}$, keinen Galvanometerausschlag. Dann vermehren wir einen der Widerstände, z. B. R_1 , um kleine Widerstandsbeträge ΔR und stellen bei konstanter Funkenstrecke die entsprechenden Galvanometerausschläge, ohne die Kapazität C_R zu ändern, fest. Ebenso bestimmen wir die durch Änderungen ΔC_R der Vergleichs-

Wegen der ausführlichen Theorie der Widerstands- und Kapazitätsmessungen durch Kondensatorentladungen vgl. J. Malsch, Ann. d. Phys. [5] 3. S. 803. 1929.

kapazität hervorgerufenen Galvanometerausschläge bei konstantem R. Aus beiden Beobachtungen ermitteln wir, welche Änderung ΔC_R einer bestimmten Änderung ΔR entspricht. Die Galvanometerausschläge wurden bei 10 Stromstößen beobachtet, dann wurde der Mittelwert bestimmt.

In der Tab. 1 sind je in der mittleren Zeile die beim Vergleich von R + Zusatzwiderstand mit R erhaltenen mittleren Galvanometerausschläge verzeichnet, während darüber die kleineren und darunter die größeren Ausschläge bei der variierten Vergleichskapazität stehen.

Es bedeuten in der Tabelle:

 r_B = Widerstand im Baretterkreis ohne Kopplungswiderstand,

e Kopplungswiderstand,

 $r = r_B + \varrho$.

 $\label{eq:Tabelle 1} {\it Tabelle 1}$ Für $r_B=54$ Ohm und $\varrho=26$ Ohm ergab sich:

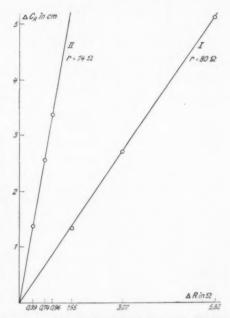
		Galvanometerausschlag in Skalenteilen
Für	$C_R = 0.95$ cm bei R Ohm	13,9
99	$R + 1,55$ Ohm und C_R cm	16,3
99	$C_R - 1,89 \text{ cm}$ bei R Ohm	26,7
99	$C_R - 2,52$ cm bei R Ohm	29,0
99	$R + 3,07$ Ohm und C_R cm	32,3
99	C - 3,15 cm bei R Ohm	35,1
99	$C_R - 4,59 \text{ cm}$ bei R Ohm	49,4
99	$R + 5.82 \mathrm{Ohm}$ und $C_R \mathrm{cm}$	53,8
99	C_R — 5,31 cm bei R Ohm	55,8
	Für $r_B = 3.5$ Ohm und $\varrho = 3.5$	10,5 Ohm ergab sich:
99	$C_R - 2,84$ cm bei R Ohm	36,3
29	$R + 0.96$ Ohm und C_R cm	46,1
99	C_R – 3,87 cm bei R Ohm	54,3
99	$C_R - 0.95$ cm bei R Ohm	10,8
97	$R + 0.39$ Ohm und C_R cm	16,3
99	$C_R - 1,89 \text{ cm}$ bei R Ohm	22,9
99	$C_R - 2.21$ cm bei R Ohm	28,9
19	$R + 0.74$ Ohm und C_R cm	35,1
99	$C_R - 3.15$ cm bei R Ohm	45,2

In der Fig. 3 sind auf der Horizontalen die Widerstandsänderungen ΔR von R und auf der Senkrechten die kompensierenden Kapazitätsänderungen von C_R aufgetragen.

Wie die Gerade I zeigt, entspricht bei ihr 1 Ohm Widerstandsänderung einer Kapazitätsänderung von $0.87~\mathrm{cm}$ (r=

n

r



Widerstands- und Kapazitätsempfindlichkeit der Meßanordnung. ΔC_R als Funktion von ΔR Fig. 3

80 Ohm, kapazitätsempfindlich) und bei der Geraden II 1 Ohm Widerstandsänderung einer Kapazitätsänderung von 3,54 cm (r = 14 Ohm, widerstandsempfindlich).

Mitunter machte sich bei den Messungen aber selbst bei kapazitätsempfindlicher Einstellung der Versuchsanordnung die Änderung der elektrolytischen Leitfähigkeit mit der Feldstärke (Wieneffekt) recht störend bemerkbar. Um die Leitfähigkeit der Untersuchungssubstanzen möglichst herabzusetzen, wurden sie oft mehrfach destilliert, bzw. elektrisch gereinigt.

Die elektrische Reinigung wurde nach einem Vorschlag von Hrn. Dr. Malsch mittels der in der Fig. 4 dargestellten

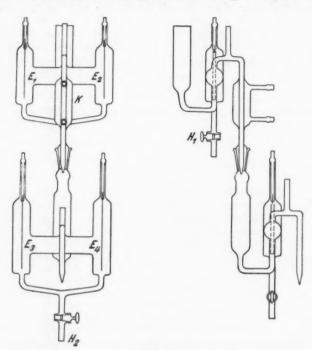


Fig. 4

Anordnung vorgenommen. Es bedeuten in der Figur: E_1 , E_2 , E_3 , E_4 Platinelektroden, H_1 , H_2 Ablaufhähne und K Kühler. Während eine Spannung von etwa 5000 Volt an den Elektroden lag, strömte die Flüssigkeit durch die Gefäße 1 und 2. Die Ausflußgeschwindigkeit wurde durch die Weite der Ausflußöffnungen O_1 und O_2 reguliert. Die aus Gefäß 1 austretende Substanz wurde durch den Kühler geführt. In Gefäß 1 trat eine Erwärmung auf, während Gefäß 2 keine

Erwärmung zeigte. Es ergaben sich dabei folgende Erniedrigungen der doppelt destillierten Ausgangsprodukte:

Bei Wasser ließ sich die Leitfähigkeit von

$$1.4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$
 auf $0.8 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

herabdrücken;

bei Äthylalkohol von $5 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$ cm⁻¹ auf $2 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$ cm⁻¹,

" Methylalkohol " 4·10⁻⁷

 $^{\circ}$, 2,5·10⁻⁷ Ω^{-1} cm⁻¹, $^{\circ}$, 0,9·10⁻⁸ Ω^{-1} cm⁻¹.

" Butylalkohol " 2·10-7

Ob der elektrolytische Vorgang wirklich eine "Reinigung" darstellt, oder ob es sich nicht doch noch um chemische Zersetzungen handelt, ist nicht sicher, scheint aber dadurch wahrscheinlich, daß jedenfalls die Leitfähigkeit abnimmt, während die des in den Gefäßen bleibenden Rückstandes zunimmt und sich die DEK, nicht ändert.

Besondere Schwierigkeiten bezüglich der Leitfähigkeit bereiteten die Mischungen polarer Flüssigkeiten. So zeigten Äthylalkohol – Wasser und Äthylalkohol – Glyzerinmischungen wesentlich höhere Leitfähigkeiten als die Mischungskomponenten.

Fig. 5 zeigt bei Mischungen mit Leitfähigkeiten von $\sigma=10^{-6}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ erhaltene Kurven von Äthylalkohol—Wasser und Äthylalkohol—Glyzerin bei kapazitätsemp-

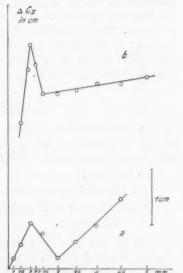
n

1

e

 \mathbf{n}

e



Abnahme der Kapazität des mit der Untersuchungssubstanz gefüllten Kondensators mit dem Quadrat der Feldstärke.

a Äthylalkohol-Glyzerin 1:1 b Äthylalkohol-Wasser 1:1

Fig. 5

findlicher Versuchsanordnung. Diese Kurven lassen sich vielleicht deuten als Überlagerung von Debyeeffekt und Wieneffekt. Eine nähere Diskussion muß ich mir hier versagen, da das bisher vorliegende Beobachtungsmaterial nicht ausreichend ist.

2. Sonstige Fehlerquellen

Sul

Ä

t =

Chlor

t =

An

t =

Benzylt = t

Amyla

Butyla t =

t =

i =

Propyla

Äthyla

t =

t =

Methyl

t =

Gly

t =

t =

Ber

Auf weitere Fehlerquellen (z. B. Inkonstanz des Funkens, Sprühwirkungen usw.) hat schon Malsch hingewiesen.¹) Um derartige kleine Versuchsfehler zu kontrollieren, wurde abwechselnd bei hohen und niedrigen Feldstärken gemessen; außerdem wurde bei einzelnen Messungen (vgl. das Folgende) die Versuchskapazität C abwechselnd parallel zu R_1 und R_2 geschaltet. Ferner wurden Messungen mit einer dipollosen Substanz (Benzol) ausgeführt, bei der sich, da sie den Debeyeeffekt nicht zeigen kann, Fehler in der Meßanordnung hätten bemerkbar machen müssen.

Meßergebnisse

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse des gesamten Beobachtungsmaterials zusammengestellt. Die zugehörigen Kurven befinden sich auf S. 562—564.

Es bedeuten:

t = Beobachtungstemperatur in Celsius,

F =Entfernung der Elektroden der Funkenstrecke in Millimetern,

Die in der Tabelle angegebenen Kapazitätsänderungen ergeben sich in der auf S. 551 angegebenen Weise. Innerhalb jeder der beiden ausgeführten Meßreihen wurde der zu einer Funkenspannung gehörende Wert doppelt gemessen, und zwar wurde abwechselnd bei hohen und niedrigen Feldstärken gemessen. Da für die Spannung V=0 nach unserer Methode die Kapazität nicht gemessen werden kann, wurde der zur Spannung V=0 gehörende Wert der Kapazität durch Extrapolation ermittelt (vgl. die Kurven in den Figg. 5—9). Von dem sich auf diese Weise ergebenden Wert der Kapazität aus wurden die Änderungen ΔC_{σ} gerechnet.

¹⁾ J. Malsch, Ann. d. Phys. 84. S. 841. 1927.

Substanz			F	unkens	trecke i	n Millir	neter			Funkenstrecke in Millimeter										
Dabatan	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6										
Äther $t = 21,5^{\circ}$	{ 0 0,12	0,07 0,25	0,27 0,14	0.15 0,39	0,34 0,40	0,63 0,46	0,57 0,72	=	_	=										
$t = 21^{\circ}$	$\left\{ egin{array}{l} -0.03 \\ 0.11 \end{array} \right.$	$-0.02 \\ 0.20$	0,09 0,21	0,29 0,22	0,25 0,48	0,50 0,38	0,50 0,68	_	_	=										
Chlorbenzol $t = 26^{\circ}$	0,28 0,14	0,20 0,43	0,35 0,74	0,83 0,59	0,98 1,14	1,09 1,12	1,56 1,36	1,77 2,11	2,12 2,46	=										
$t = 23^{\circ}$	-0,10 0,30	0,19 0,39	0,60 0,29	0,49 0,78	$0,90 \\ 1,20$	=	1,21 1,65	=	=	=										
$t = 23^{\circ}$	0,19 0,30	0,26 0,53	0,53 0,34	0,53 0,87	0,93 1,12	1,31 1,16	1,42 1,76	1,74 1,90	2,13 2,44	=										
Anilin $t = 20,5^{\circ}$	{ =	0,08 0,20	$0,14 \\ 0,42$	0,46 0,43	$0,50 \\ 0,56$	0,66 0,67	0,98 0,77	1,04 1,07	=	=										
$t = 21^{\circ}$	{ =	0,12 0,24	0,35 0,29	0,26 0,58	$0,52 \\ 0,72$	0,72 0,73	1,11 0,97	1 10 1,40	_	=										
Benzylalkohol $t = 23^{\circ}$	- 0,04 0,11	0,12 0,39	0,20 0,35	$0,24 \\ 0,49$	0,44 0,57	0,84 0,69	0,81 1,01	1,15 1,06	1,13 1,44	=										
Amylalkohol $t = 24^{\circ}$	{ =	0,14 0,32	0,13 0,43	0,47 0,51	0,47 0,67	0,54 0,82	$0,80 \\ 1,02$	1,12 1,15	1,34 1,48	1,41 1,81										
Butylalkohol $t = 23,75^{\circ}$	{ =	0,21 0,36	0,23 0,45	0,44 0,55	0,51 0,63	0,60 0,84	0,87 0,98	1,03 1,25	1,34 1,60	1,64 1,80										
$t = 23^{\circ}$		0,32 0,13	0,42 0,28	0,41 0,45	0,62 0,67	0,76 0,98	0,87 1,05	_	=	_										
Propylalkohol $t = 21^{\circ}$	0,56 0,19	0,72 0,76	0,80 1,11	1,45 1,46	2,11 2,16	2,40 2,52	-	_	=	_										
$t = 20^{\circ}$	0,32 0,46	0,58 0,71	0,88 0,94	1,15 1,40	1,65 1,75	2,14 2,35	=	_	=	_										
Äthylalkohol $t = 22^{\circ}$	0,24 0,10	0,49 0,14	0,33 0,76	0,95 0,71	1,47 1,11	1,63 1,60	2,17 1,90	2,56 2,38	2,56 3,08	=										
$t = 21,5^{\circ}$	0,42 0,20	0,46 0,38	0,67 0,41	0,98 0,78	1,36 1,14	1,65 1,59	2,21 2,07	2,58 2,34	3,06 2,66											
	=	0,19 0,29	0,30 0,38	0,48 0,52	0,61 0,80	0,80 0,96	0,98 1,18	_	=	_										
Glyzerin $t = 20,5^{\circ}$	0,22 0,00	0,45 0,18	0,69 0,36	0,80 0,77	1,10 0,76	1,44 1,04	1,71 1,44	1,84 1,90	2,26 2,38	_										
t = 20,3° {	-0,03 0,37	0,27 0,51	0,24 0,64	0,53 0,51	0,80 1,04	1,13 1,34	1,47 1,75	1,72 1,85	2,09 2,30	=										
		B. Di	pollos	e Flüs	sigkei	ten														
Benzol $t = 21^{\circ}$	-0.07	0.11	0.06	0.16	0.11	0,09	0,18	0,26	-											

C. Gemische polarer Flüssigkeiten

Substanz	Funkenstrecke in Millimeter									
Substanz	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5		
Äthyl-Propylalkohol 1:1 $t = 22^{\circ}$	0,20 0,32	0,38 0,54	0,78 1,03	1,15 1,26	1,37 1,62	=	_	-		
$t = 22^{\circ}$	0,20 0,46	0,38 0,52	0,75 0,97	1,02 1,21	1,38 1,64	=	_	=		
Äthylalkohol–Wasser $1:1$ $t=20,5^{\circ}$	0,20 0,44	0,29 0,48	0,47	1,16 1,23	1,22 1,68	1,80 1,86	2,07 2,11	_		
D. Polare Flüssigke	iten i	n nich	tpol	arem	Lös	ungs	mitt	el		
Benzol + $10^{\circ}/_{\circ}$ Butylalkohol $t = 24,5^{\circ}$	0,06 0,08	0,01 0,11	0,01	$0,06 \\ 0,12$	0,03	0,01	_	=		
Benzol + $20^{\circ}/_{\circ}$ Butylalkohol $t = 24,5^{\circ}$	=	0,05 0,18	0,12 0,31	$0,25 \\ 0,42$	0,41 0,50	0,46 0,68	0,72 0,88	0,8		
$t = 24,5^{\circ}$	=	0,10 0,19	0,16 0,28	0,27 0,38	0,37 0,55	0,52 0,65	0,70 0,87	0,8 1,0		
Benzol + $40^{\circ}/_{\circ}$ Butylalkohol $t = 24,5^{\circ}$	_	$-0.03 \\ 0.25$	0,07 0,18	0,08 0,26	$0,20 \\ 0,42$	0,33 0,41	0,37 0,56	_		
$t = 24^{\circ}$.	=	0,01 0,19	0,18 0,06	0,11 0,19	0,14 0,30	0,24 0,40	0,31 0,51	_		
Benzol + $60^{\circ}/_{\circ}$ Butylalkohol $t = 24.8^{\circ}$	_	$0,14 \\ 0,28$	0,32 0,42	0,38 0,66	0,67 0,75	0,82 1,02	1,07 1,33	-		
$t = 24,6^{\circ}$	$-0,02 \\ 0,26$	0,12 0,30	0,30 0,48	0,40 0,66	0,62 0,84	0,94 1,00	1,15 1,33	-		
Benzol $+80^{\circ}/_{\circ}$ Butylalkohol $t=24,4^{\circ}$	$^{-0,04}_{0,20}$	0,13 0,19	$0,20 \\ 0,32$	0,34 0,50	0,42 0,66	0,60 0,76	0,80 0,90	0,9		
$t = 24,3^{\circ}$	0,01 0,13	0,08 0,26	$0,24 \\ 0,28$	$0,27 \\ 0,47$	0,42 0,66	0,54 0,78	0,80 0,90	1,0		
Benzol + $10^{\circ}/_{\circ}$ Äthylalkohol $t = 24^{\circ}$	=	$0,14 \\ 0,28$	0,13 0,35	0,39 0,51	0,49 0,55	0,58 0,74	$0,76 \\ 0,92$	_		
Benzol + $20^{\circ}/_{\circ}$ Äthylalkohol $t = 23,9^{\circ}$	=	$0,10 \\ 0,22$	0,17 0,26	0,26 0,50	0,49 0,59	0,61 0,71	0,75 0,98	-		
$t = 23,8^{\circ}$	=	$0,05 \\ 0,22$	0,20 0,30	0,28 0,30	0,36 0,57	0,56 0,71	0,67 0,81	_		
Benzol + $40^{\circ}/_{\circ}$ Äthylalkohol $t = 27^{\circ}$		0,10 0,16	0,12 0,20	0,22 0,30	0,42 0,51	0,45	0,40 0,60	0,3		
$t = 26^{\circ}$	=	0,09 0,19	0,17 0,22	0,22 0,42	0,33 0,47	0,52 0,66	0,64 0,80	=		
Benzol $+60^{\circ}/_{\circ}$ Äthylalkohol $t+26^{\circ}$	=	0,05 0,11	0,06 0,05	0,17 0,07	0,24 0,08	0,20 0,27	0,19	0,3		
$t = 26^{\circ}$	_	0,01	0,09	0,00	0,13	0,14 0,32	0,34	0,3		

D. Polare Flüssigkeiten in nichtpolarem Lösungsmittel (Fortsetzung)

Substanz	Funkenstrecke in Millimeter									
Substanz	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5		
Benzol + $80^{\circ}/_{\circ}$ Äthylalkohol $t = 25^{\circ}$	_	0,51 0,67	0,82	1,15 1,36	1,69 1,87	_	=	_		
$t = 24,2^{\circ}$	_	0,48 0,68	0,85	1,20 1,35	1,53 1,87	2,16 2,37	2,78 2,98	_		

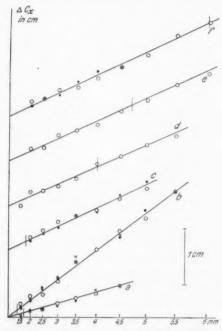
Gleichzeitiges Auftreten von Wien- und Debyeeffekt

F	1	1,5	1,8	2	2,2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Äthylalkohol- Glyzerin $1:1$ $t = 21^{\circ}$	0,10	0,36 0,52	=	0,79	=	0,65 0,64	0,25 0,15	0,44 0,56	0,79 0,85	Ξ	=
Äthylalkohol- Wasser 1:1 $t = 20,5^{\circ}$	{ =	0,36 0,50	1,35 1,45	1,84 1,88	1,42 1,52	0,86 1,04	0,93 1,01	0,97	1,13 1,19	1,08 1,20	1,22 1,33

Diskussion der Meßergebnisse

a) Auswertung der Messungen

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Figg. 6-9 nochmals dargestellt. Die Kurven wurden erhalten, indem aus den auf S. 559-561 angeführten Mittelwerten je einer Meßreihe wieder die Mittelwerte gebildet wurden. Auf den Ordinaten sind die Kapazitätsänderungen ΔC_{\star} (und zwar die Abnahme der Kapazität) abgetragen, während die Abszissen die Quadrate der Elektronenabstände darstellen. Da die am Meßkondensator liegende wirksame Feldstärke der Funkenspannung proportional ist, so zeigen die Figuren, daß die Änderungen der DEK. proportional dem Quadrat der elektrischen Feldstärke sind. Die beobachteten Werte der Kapazitätsänderungen lassen sich durch eine gerade Linie verbinden. Die Debyesche Theorie wird also qualitativ sehr gut bestätigt. Wie aus den Tabellen hervorgeht, ist die maximale Abweichung zweier zur selben Spannung gehörigen Werte kleiner als 0,28 Proz. und die maximalen Abweichungen der Mittelwerte aus je zwei Meßreihen von der Geraden liegen alle unter 0,09 Proz. Aus den Figuren erkennt man die gute Reproduzierbarkeit der Messungen. Die parallel zu ΔC_x gezogenen Striche durch die einzelnen Kurven geben ein Maß für die Größe der Effekte für die



Abnahme der Kapazität des mit der Untersuchungssubstanz gefüllten Kondensators mit dem Quadrat der Feldstärke

a Äther
b Chlorbenzol

d Benzylalkohol e Amylalkohol

c Anilin

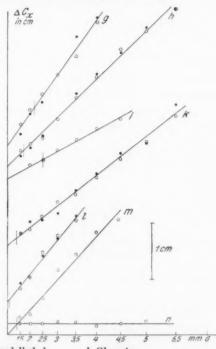
f Butylalkohol

Fig. 6

einzelnen Flüssigkeiten. Sie entsprechen ungefähr einer im Versuchskondensator wirksamen Feldstärke von 90 000 Volt/cm.

Um die Abhängigkeit des Effektes von der DEK. für die verschiedenen Substanzen genauer verfolgen und vergleichen zu können, sind in der folgenden Tabelle alle gefundenen Kapazitätsänderungen auf dieselbe Feldstärke umgerechnet, und zwar wurden alle auf die Feldstärke des Alkoholkondensators reduziert.

Die mit dem Index A bezeichneten Größen beziehen sich auf den Alkoholkondensator (r = 10 mm).



g Propylalkoholh Äthylalkoholi Methylalkohol

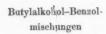
k Glyzerin

l Äthylalkohol-Propylalkohol 1:1
 m Äthylalkohol-Wasser

n Benzol

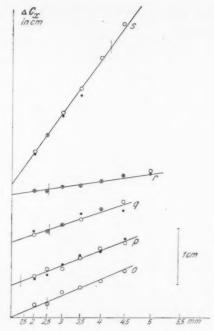
Fig. 7

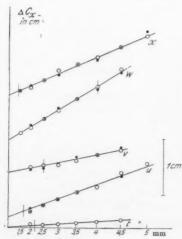
Da die Änderung ΔC_R der Kapazität proportional dem Quadrat der elektrischen Feldstärke ist, ergibt sich die auf \mathfrak{E}_A reduzierte Kapazität $\Delta C_R'$ leicht aus folgendem:



o 10 Proz. Butylalkohol

Fig. 8





Äthylalkohol-Benzolmischungen

t 10 Proz. Äthylalkohol

Fig. 9

d berechnet sich für im Vergleich zum Radius r kleines d aus der für den Kreisplattenkondensator geltenden Beziehung $C_R = \frac{\epsilon \cdot r^3}{4d} + k$, wo k ein Korrektionsglied ist, welches um so kleiner wird, je kleiner d im Vergleich zu r ist.

$$\begin{split} \operatorname{Da} \ C_R &= C_{R_A} \ \operatorname{ist, folgt} \quad d = \frac{\epsilon \cdot r^2}{4 \left(C_R - k \right)} \,, \\ \mathfrak{E} &= \frac{4 \cdot V \left(C_R - k \right)}{\epsilon \cdot r^2} \,, \qquad \mathfrak{E}_A = \frac{4 \cdot V \left(C_R - k_A \right)}{\epsilon^2_A \cdot r_A^2} \,, \\ \frac{\Delta C_R}{\Delta C_{R_A}} &= \frac{a \cdot \epsilon_A^2 \cdot r_A^4 \cdot \left(C_R - k \right)^2}{a_A \cdot \epsilon^2 \cdot r^4 \cdot \left(C_R - k_A \right)^2} \,, \\ a &= \frac{\Delta C_R \cdot \epsilon^2 \cdot r^4 \left(C_R - k_A \right)^2}{\Delta C_{R_A} \cdot \epsilon_A^2 \cdot r_A^4 \left(C_R - k_A \right)^2} \cdot a_A \,, \\ \frac{a \mathfrak{E}_A^2}{\Delta C_R} &= \frac{\Delta C_R \cdot \epsilon^3 \cdot r^4 \left(C_R - k_A \right)^2}{\Delta C_{R_A} \cdot \epsilon_A^2 \cdot r_A^4 \left(C_R - k_A \right)^2} \cdot \underbrace{\Delta C_R} \,, \\ \Delta C_R' &= \frac{\epsilon^3 \cdot r^4 \left(C_R - k_A \right)^2}{\epsilon_A^2 \cdot r_A^4 \left(C_R - k_A \right)^2} \cdot \Delta C_R \,, \\ \Delta C_R' &= \left(\frac{\epsilon \cdot r^2}{\epsilon_A \cdot r_A^4} \right)^2 \cdot \left(\frac{C_R - k_A}{C_R - k} \right)^2 \cdot \Delta C_R \,. \end{split}$$

Es ergibt sich also, daß nur das Verhältnis $\left(\frac{C_R-k_A}{C_R-k}\right)^2$ in die Formel für $\Delta C_R'$ eingeht. Für $\left(\frac{C_R-k_A}{C_R-k}\right)^2$ ergibt sich in erster Näherung $\left[\frac{C_R-(k_A-k)}{C_R}\right]^2$, so daß die Korrektion in der Differenz eingeht. Da k_A und im allgemeinen auch k sehr klein ist, braucht der Fehler nur in wenigen Fällen berücksichtigt zu werden.

In der Tabelle S. 570 sind die Werte für ΔC_R und die daraus berechneten Werte für $\Delta C_R'$ bei 5 mm Funkenstrecke eingetragen.

Bestimmung von s

Vergleicht man in der Literatur die Werte der gemessenen Dielektrizitätskonstanten miteinander, so muß man feststellen, daß sie in vielen Fällen sehr wenig Übereinstimmung zeigen. Besonders die früher meist mit Gleichstrom ausgeführten Messungen haben zu Fehlern geführt, die nicht selten sogar eine falsche Größenordnung der DEK. ergaben.

Heutzutage werden zwar durch äußerste Vermeidung von Störungen in den Messungen und durch die Verwendung ungedämpfter Hochfrequenzströme außerordentlich genaue Werte erzielt, aber das Beobachtungsmaterial ist noch recht spärlich.

Die für die vorliegenden Messungen nötigen DEK, bestimmte ich aus Kapazitätsmessungen durch Resonanz zweier Schwingungskreise (Wellenlänge $\lambda = 150$ m).

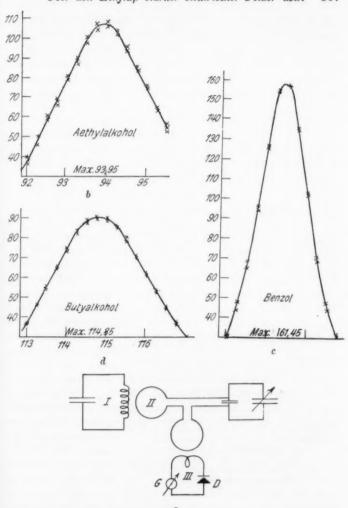
Eine sehr genaue Bestimmung ist für die vorliegenden Versuche und Berechnungen nicht nötig. Vor allem erwies sich die Bestimmung der DEK. der Mischungen als notwendig.

Ein Schwingungskreis (II in der Fig. 10a) wird auf Resonanz mit einem Erregerkreis (I) eingestellt. Der Schwingungskreis enthält einen Drehkondensator, dessen Kapazität als Funktion des Drehwinkels genau ermittelt wird. Diesem Drehkondensator wird der Kondensator mit dem zu untersuchenden Dielektrikum parallel geschaltet. Dadurch ändert sich die Resonanzlage, und man muß, um wieder auf Resonanz mit dem Erregerkreis zu kommen, die Kapazität des Drehkondensators verkleinern. Die Differenz der beiden Drehkondensatorkapazitäten ist gleich der Kapazität des Versuchskondensators. III ist ein Detektorkreis, der mit dem Schwingungskreis II sehr lose gekoppelt ist. D = Detektor, G = Galvanometer. Als Untersuchungskondensatoren wurden die auch bei den übrigen Messungen benutzten Kondensatoren verwandt. Um die Fehlerquelle, die daher rührt, daß die Kapazität der einzelnen Teile der Schaltung gegen Erde sich störend bemerkbar macht, zu beseitigen, wurde die ganze Anordnung durch ein Blechgehäuse elektrostatisch abgeschirmt.

Die DEK. wurden aus der Beziehung:

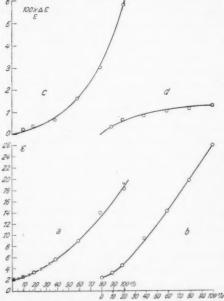
$$\varepsilon_X \; = \; \frac{\epsilon_1 \left(C_A - C_X \right) \, + \, \varepsilon_2 \left(C_X - \, C_B \right)}{C_A - \, C_B} \label{epsilon}$$

berechnet. C_A , C_B und C_X sind die zu den Resonanzmaxima gehörigen Kapazitätswerte von Äthylalkohol, Benzol und der Untersuchungssubstanz. Die DEK. von Äthylalkohol und Benzol wurden als Eichflüssigkeiten als bekannt angenommen



a Versuchsanordnung zur Bestimmung der DEK. (Resonanzmethode) b, c, d Resonanzkurven von Äthylalkohol, Benzol und Butylalkohol Die Zahlen der Abszissen beziehen sich auf die Teilung des zum Meßkondensator parallel geschalteten Kondensators. Auf den Ordinaten sind die Ausschläge des Galvanometers abgetragen

und $\varepsilon_2=26$ und $\varepsilon_1=2,265$ gesetzt. Für jede DEK, wurden zwei bis drei Werte gemessen und aus diesem wurde der



Abhängigkeit der DEK. von Alkohol-Benzolmischungen von der Konzentration a Butylalkohol-Benzolmischungen (Die o sind von mir gemessen, die x von Lange, Phys. Ztschr. 33. 1925) b Äthylalkohol-Benzolmischungen und Abnahme der DEK. mit dem Quadrat der Feldstärke (bei 5 mm Funkenstrecke): in Ab-

c Butylalkohol-Benzolmischungen d Äthylalkohol-Benzolmischungen. Die Konzentration der Alkohole ist in Gewichtsprozent angegeben

hängigkeit von der Alkoholkonzentration

Fig. 11

Mittelwert gebildet.
Die für jedes & gefundenen Werte unterscheiden sich um höchstens zwei Einheiten der zweiten Dezimale; hiergenügt vollständig die Kenntnis der ersten Dezimale.

In der Tabelle S. 570 sind unter & die gefundenen DEK. eingetragen. Figg. 11a und b zeigen die Abhängigkeit der DEK. Athylalkohol-Benzol- und Butylalkohol - Benzolmi schungen von der Konzentration. Die Figg. 10b, c, d geben als Beispiele die Resonanzkurven Äthylalkohol, von Benzol- und Butvlalkohol wieder. Zur Bestimmung von ex werden die notwendigen Kapazitätswerte C_A , C_B und C_X , entsprechend der

gefundenen Resonanzmaxima, der Eichkurve des Drehkondensators entnommen.

Die Abstandsmessung

Die Plattenabstände für die verschiedenen Flüssigkeiten bei derselben Kapazität der Kondensatoren ergaben sich, indem mittels der Meßanordnung Fig. 1 die Kondensatoren so eingestellt wurden, daß ihre Kapazität gleich der der Vergleichskondensatoren ($C_R=185~\mathrm{cm}$) wurde. Dann wurden die Kondensatorplatten an einen Akkumulator mit Widerstand und Galvanometer gelegt und die Platten so lange durch Drehen der Mikrometerschraube genähert, bis sie sich berührten, was durch Ausschlag des Galvanometers angezeigt wurde. Aus der Umdrehungszahl und der Ganghöhe der Schraube ergab sich dann leicht der Plattenabstand.

Die Abstandsmessungen ergaben die in der Tabelle unter d angeführten Werte, die sich bis auf etwa 3 Proz. bestimmen ließen. Weiter bedeuten in der Tabelle:

r = Radius des Meßkondensators,

 $\frac{100 \cdot \textit{As}}{s} = \text{d.}$ relative Änderung d. DEK. bei 5 mm Funkenstrecke.

b) Ergebnis der Messungen

Wie bereits erwähnt, ergeben die Messungen eine sehr gute qualitative Bestätigung der Debyeschen Theorie.

Da diese Theorie bisher nur für den Fall nichtassoziierter Flüssigkeiten entwickelt wurde, kann man nur dann quantitative Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Effekten erwarten, wenn keine Assoziation vorliegt.

Zur quantitativen Auswertung der Messungen muß man neben dem Plattenabstand des Meßkondensators die Feldstärke kennen, die sich aus der während der Messung an ihm liegenden Spannung ergibt. Wirksam ist nur eine mittlere Spannung, die sich aus der Anfangsspannung des Hauptkondensators im Schwingungskreis und dem zeitlichen Verlauf der Kondensatorentladung ergibt. Eine genaue Berechnung des Spannungseffektes der DEK. auf Grund der Debyeschen Theorie für alle von mir gemessenen Flüssigkeiten wird außerdem erst dann möglich sein, wenn sämtliche zur Berechnung nötigen Größen, z. B. Brechungsexponenten, Kerrkonstanten, Dichten, bekannt sind; diese müssen zum Teil aber erst noch experimentell bestimmt werden.

Eine näherungsweise Berechnung der zu erwartenden Effekte bei den von mir gemessenen Alkoholen auf Grund der einfachen Debyeschen Theorie ergibt größenordnungsmäßig Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experi-

Tabelle

Substanz	r mm	d mm	t o	6	△ C _R	△ C' _R em	100 ⋅ △ 8
Äther	25	0,36	21,6	4,2	0,8 0,7	0,78	0,421
Chlorbenzol	20	0,30	21,7	5,6	1,75 1,69 1,63	1,26	0,684
Anilin	20	0,39	21,6	7,3	1,16 1,08	1,42	0,769
Benzylalkohol	20	0,75	21,5	13,6	1,08	5,04	2,272
Amylalkohol	20	0,85	21,3	15,4	1,14	6,72	3,632
Butylalkohol	20	1,05	20,5	18,4	1,18 1,25	10,78	5,827
Propylalkohol	10	0,29	21,9	21,2	3,96 3,52	2,56	1,384
Äthylalkohol	10	0,35	20,5	26	$\frac{2,4}{2,4}$	2,4	1,297
Methylalkohol	10	0,47	21,5	31,2	1,45	2,09	1,13
Glyzerin	6	0,27	21,6	55,6	1,94 1,85	1,19	0,643
Äthylalkohol-Wasser	6	0,24	21,8	48,2	2,78	1,308	0,707
Athylalkohol-Propylalkohol	10	0,32	21,8	23,5	3,2 3,12	2,645	1,429
Benzol + °/ ₀ Äthylalkohol	35	0,38	20,3	2,265		_	_
10 °/0 (Vol0/0)	25	0,27	20,8	3,3	1,03	0,65	0,351
10°/ ₀ (Vol°/ ₀)	25	0,39	20,9	4,6	1,01 0,94	1,23	0,665
40°/ ₀ (Volº/ ₀)	20	0,49	20,9	9,2	$0,82 \\ 0,85$	1,64	0,887
60°/ ₀ (Vol°/ ₀)	20	0,81	21	14,4	$0,39 \\ 0,39$	2,05	1,11
80°/ ₀ (Vol°/ ₀)	10	0,28	21,4	19,8	3,59 3,49	2,17	1,17
Benzol + % Butylalkohol	0.5	0.40	00.	20	0.00	0.40	0.010
Benzol + % Butylalkohol 10 % (Vol. %)	35 25	0,46 0,29	20,1	2,8 3,4	0,23 $0,98$ $0,96$	0,40 0,66	0,216 0,357
40°/ ₀ (Volº/ ₀)	25	0,50	19,7	5,8	$0.58 \\ 0.54$	1,13	0,612
60°/ ₀ (Vol°/ ₀)	20	0,50	19,8	9,2	1,50 1,48	3,02	1,63
80°/ ₀ (Vol°/ ₀)	20	0,79	19,8	14,1	1,10 1,09	5,55	3,0

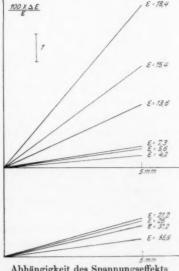
mentell gefundenen Werten bei den Alkoholen mit kleiner DEK.: Benzyl-, Amyl- und Butylalkohol (vgl. folgende Tabelle), d. h. bei ihnen treten keine oder nur geringe Assoziationswirkungen auf, so daß man hier die an der Einheitsladung angreifende Kraft als $\mathfrak{F}=\mathfrak{E}+\frac{4\pi}{3}\,\mathfrak{P}$ ansetzen darf.

Substanz		100 · Δ s be	100 · ∆ € hook
- Cubstan		8	ε Deob.
Benzylalkohol	. 13,59	0,3	0,45
n-Amylalkohol	. 15,36	0,6	0,7
n-Butylalkohol	. 18,42	0,9	1,05
n-Propylalkohol	. 21,16	1,1	0.28
Äthylalkohol	. 26	2,0	0,23
Methylalkohol	. 31,2	2,4	0,23
Glyzerin	. 55,6	17.8	0,12

Bei den Alkoholen mit größerer DEK. treten starke Abweichungen der beobachteten und berechneten Werte voneinander auf, die um so größer sind, je größer & ist. Diese Abweichungen werden ein Maß für die Größe der Assoziation sein.

Die Ergebnisse sind vorläufig fast nur qualitativer Natur; sie lassen aber schon weitgehende Gesetzmäßigkeiten erkennen. So ersieht man aus der Fig. 12, wie der Spannungseffekt der DEK. von & abhängt. Die Molekularpolarisation besitzt (wie in der Einleitung erwähnt wurde), ein Maximum für Werte der DEK. zwischen 10 und 20, ebenso der Spannungseffekt der DEK.

Mischt man zwei Flüssigkeiten, so nimmt die DEK. eine Mittelwert an, der zwischen den Werten der DEK. der Mischungskomponenten liegt. Meine Messungen an Gemischen polarer Flüssigkeiten zeigen nun, daß sich der Debyeeffekt



Abhängigkeit des Spannungseffekts der DEK. von der DEK. Fig. 12

ganz anders verhält, er zeigt nicht, wie man vermuten könnte, einen Mittelwert der Effekte der Komponenten, sondern einen ganz anderen Verlauf. So beobachtete ich z. B. bei Äthylalkohol einen Effekt von $100 \cdot \frac{As}{s} = 1,297$, bei Propylalkohol von 1,384, während eine Mischung aus gleichen Teilen beider Alkohole $100 \cdot \frac{As}{s} = 1,429$ zeigte, also einen höheren Effekt als beide Komponenten.

Die Messungen an reinem Benzol zeigen deutlich, daß bei ihm kein Effekt vorliegt, also Benzol eine dipollose Substanz ist. Dieser Befund ist im Einklang mit Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der DEK. die auch zu dem Ergebnis führen, daß Benzol keine Dipole hat. Außerdem ist die Benzolmessung eine Prüfung der Meßmethode, da wegen des Fehlens eines Effektes bei Benzol sich Fehler in der Meß-

anordnung hätten bemerkbar machen müssen.

In Figg. 11c und d sind die für die Lösungen von Äthylalkohol und Butylalkohol in Benzol gefundenen Werte der Abnahme der DEK. in starken elektrischen Feldern als Funktion der Alkoholkonzentration aufgetragen. Man erkennt aus dem Verlauf der gleichzeitig mit eingetragenen Werte der DEK., daß diese Alkohole ganz verschiedene Effekte ergeben. Wie der Verlauf der DEK.-Kurven zeigt, ergibt Butylalkohol einen Verlauf der Effekte, wie sie auch aus der einfachen Debyeschen Theorie folgen werden; Äthylalkohol dagegen ergibt Effekte, die bei niederen Alkoholkonzentrationen zunächst noch nach der Theorie verständlich wären, bei höheren Konzentrationen aber erheblich von den theoretischen Werten abweichen. Dieses anormale Verhalten von Äthylalkohol kann man dadurch deuten, daß man Assoziation annimmt.

Um eine quantitative Auswertung dieser Alkoholmessungen zu ermöglichen, müßte erst eine Dipoltheorie entwickelt werden, die die Assoziationserscheinungen mit umfaßt.

Zusammenfassung

Mit der Einfunkenmethode von Wien-Malsch wird die Abhängigkeit der Änderung der DEK. von der elektrischen Feldstärke experimentell untersucht und gefunden, daß die DEK. proportional dem Quadrat der angelegten Feldstärke verkleinert wird. Eine nähere Untersuchung der Abhängigkeit dieses Effektes von der DEK. der untersuchten Flüssigkeiten ergibt, daß der Effekt nicht wie nach der einfachen Debyeschen Theorie zu erwarten wäre von kleinen DEK. an entsprechend der Theorie zunimmt, daß er dagegen für Flüssigkeiten mit größerer DEK. erheblich kleiner ist als der zu erwartende Effekt.

Die Prüfung der Meßmethode erfolgt an Benzol, welches keinen Effekt zeigt, entsprechend der Debyeschen Theorie.

Gemische polarer Flüssigkeiten geben nicht einen aus der Größe der DEK. zu erwartenden Mittelwert, sondern durch gegenseitige Beeinflussung der Dipole ergibt sich ein wesentlich anderer Effekt (bei Äthylalkohol-Propylalkohol 1:1 z. B. ist er größer als der der einzelnen Komponenten).

Gemische polarer Flüssigkeiten mit Benzol ergeben verschiedene Effekte, je nach der Art der polaren Flüssigkeit. Die Abhängigkeit der Effekte von der Konzentration wird gemessen für Äthyl- und Butylalkohol-Benzolgemische. Während Butylalkohol-Benzolmischungen Effekte ergeben, die nach der einfachen Debyeschen Theorie ihrem Charakter nach verständlich sind, zeigt Äthylalkohol-Benzol ein anormales Verhalten: Der Effekt zeigt für kleine Konzentrationen relativ große Werte, während er für große Konzentrationen zu klein wird. Reiner Alkohol zeigt entsprechend den vorhergehenden Versuchen einen wesentlich zu kleinen Effekt. Diese Ergebnisse lassen sich verstehen, wenn man Assoziation der Flüssigkeiten annimmt.

Zum Schluß sage ich Hrn. Professor K. Försterling meinen herzlichsten Dank für sein reges Interesse an meiner Arbeit und seine jederzeit bereitwillige Hilfe. Hrn. Privatdozent Dr. Malsch danke ich sehr für die Anregung des Themas und das dem Fortschreiten der Arbeit gezeigte Interesse. Hrn. Dr. Deubner danke ich für manche freundlichen Ratschläge und dem Institutsmechaniker Hrn. Werkmeister Braune für die exakte Ausführung der Versuchsapparatur. Ferner bin ich zu Dank verpflichtet der Johann Hamspohn-Stiftung für finanzielle Unterstützung der Arbeit und der Helmholtzgesellschaft für die Überlassung eines großen Funkeninduktors.

Köln, Institut für theoretische Physik, im Februar 1930.

(Eingegangen 12. Juli 1930)

Die Abhängigkeit des Ionisationsstromes im Zeresin von der Temperatur

Von D. N. Nasledow und P. W. Scharawsky

(Mit 3 Figuren)

In unseren vorhergehenden Arbeiten 1), die sich mit dem Studium des Stromdurchgangs im Zeresin befaßten, wiesen wir mehrmals auf den großen Einfluß der Temperatur sowohl auf den Ionisations- als auch auf den Dunkelstrom hin. Bei unseren sämtlichen Messungen mußten wir die Temperatur sorgfältig berücksichtigen, um die an verschiedenen Zeitpunkten erhaltenen Resultate untereinander vergleichen zu dürfen.

Die Schutzkammer — genauer gesprochen, die Thermostatenkammer — die bereits in unserer zweiten Arbeit erwähnt wurde, gestattet es, nicht nur die erforderliche Temperaturkonstanz bei unseren Messungen zu erreichen, sondern auch die Temperaturabhängigkeit sowohl des Ionisations- als auch des Dunkelstromes in einem $60^{\,0}$ umfassenden Intervall — von — $20^{\,0}$ bis $+40^{\,0}$ — zu studieren.

Das Schema der Anlage unterschied sich in keiner Weise von der bereits beschriebenen, an dieser Stelle sei also nur die Einrichtung des Thermostaten etwas ausführlicher geschildert.

Fig. 1 stellt einen Längsschnitt des Thermostaten dar. Der äußere Kasten, von den Dimensionen $29 \times 26 \times 36$ cm aus 3 mm starkem Blei bietet einen zuverlässigen Schutz von den gestreuten Röntgenstrahlen. Der innere, etwas kleinere Kasten wurde aus Zink hergestellt; der Zwischenraum wurde zwecks Verminderung der Wärmeabgabe mit Asbest ausgefüllt.

d

8

b

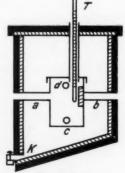
D. N. Nasledow und P. W. Scharawsky, Ann. d. Phys. [5]
 S. 63, 1929; Ann. d. Phys. [5]
 S. 429, 1930.

Im Innern des Zinkkastens befindet sich eine Kammer aus demselben Material von den Dimensionen $10.5 \times 10.5 \times 18$ cm mit dem zu untersuchenden Dielektrikum; die Kammer wurde an den vier Röhren a, b, c und d, je eine Röhre an jeder Seitenwand, befestigt. Die Röhre "b" dient zum Hineinlassen der Röntgenstrahlen, die Röhre "c" zu der Zuleitung der Hochspannung zum Dielektrikum, durch "d" wird eine der Elek-

troden des Dielektrikums mit dem Elektrometer verbunden, "a" enthält die Leitung zu der Heizungsvorrichtung. T — Thermometer.

Der Raum k zwischen den beiden Zinkkasten wurde bald mit Schnee oder einer Kältemischung zum Aufrechterhalten von Temperaturen unterhalb 0° gefüllt, bald mit elektrischen Kohlenbirnen zur Erzeugung von Temperaturen oberhalb der Zimmertemperatur versehen; das Glühen der Birnen wurde mittels eines Rheostaten reguliert.

Die Ionisationskammer mit Zeresin war von demselben Typus wie in unseren vorhergehenden Arbeiten.



Das Schema der Schutzkammer

Fig. 1

Der Abstand zwischen den Elektroden betrug 5 mm.

Die Methodik der Messungen blieb unverändert.

Die Temperatur wurde mittels eines Thermometers von Lambrecht mit Skaleneinteilung von ½ (Zertifikat des Prüfungslaboratoriums des Ukrainischen meteorologischen Dienstes) abgelesen. Die Röntgenstrahlen stammten von einer Coolidgeröhre bei 2 mA und 80 kV max. Die Spannung am Dielektrikum betrug in allen Fällen 985 Volt.

Bereits die Vorversuche haben gezeigt, daß das Dielektrikum erst nach 6—8 Std. die Temperatur erreichte, die im Thermostaten aufrechterhalten wurde. Im Fall sehr großer Temperatur-differenzen beim Übergang von einer Versuchsserie zu der anderen war eine noch längere Zeit erforderlich. Wir konnten uns davon überzeugen, indem wir die Resultate verglichen, die bei variierten Zeitabständen zwischen der Einstellung einer

stationären Temperatur im Thermostat und dem Beginn der Messungen erhalten wurden.

Andererseits erhielten wir aber übereinstimmende Resultate, indem wir von einer Temperatur zu einer anderen übergingen und dann wieder eine Messungsserie bei der ursprünglichen Temperatur unternahmen. Dieser Umstand berechtigte uns zum Schlusse, daß keine Veränderungen im Dielektrikum selbst eingetreten waren.

Die Abhängigkeit des Ionisationsstromes von der Temperatur erwies sich als sehr bedeutend, wie es aus der nachstehenden Tab. 1 ohne weiteres zu ersehen ist.

Tabelle 1

t	I	10 lg I	t	I	10 lg I
-20,6°	0.34	-4.70	26,5 °	12.87	+11,10
0,00	1,10	+0,41	27,50	13,51	+11,31
12,50	3,10	+4,91	30,00	16,40	+12,15
14,80	3,94	+5,96	35,1 0	24,75	+13,94
15,80	4,41	+6,44	36,60	29,70	+14,73
21,00	7,94	+9.00	_	-	_

Die erste Spalte zeigt die Temperatur, die zweite — den Ionisationsstrom in relativen Einheiten, die dritte — zehnfache Logarithmen der Stromwerte. Sämtliche Zahlen stellen Mittelwerte aus zahlreichen Bestimmungen dar.

Eine graphische Darstellung der Daten der zweiten Spalte wird in Fig. 2, solcher der dritten Spalte in Fig. 3 angeführt.

Die Figuren zeigen ganz deutlich, daß wir mit einer Exponentialabhängigkeit zwischen dem Ionisationsstrom und der Temperatur zu tun haben. Die Abhängigkeit läßt sich durch die Formel

$$I_t = I_0 e^{at}$$

ausdrücken, wo a eine Konstante bedeutet.

Der einzige Punkt, der von dieser Gesetzmäßigkeit abweicht, ist der Punkt bei — 20,6°, es ist jedoch zu verzeichnen, daß sich dieser Punkt weniger genau bestimmen ließ, da die Genauigkeit unseres Elektrometers nicht ausreichte, um den unbedeutenden Strom bei dieser niedrigen Temperatur zu messen.

Eine ganz analoge Gesetzmäßigkeit wurde auch für Dunkelströme festgestellt. er

r-

te

m

e-

1-

ne

1-

te t.

d

h

)-

n,

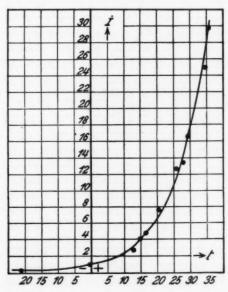
ie

n

n.

1-

Die Leitfähigkeitszunahme des Dielektrikums bei der Steigerung der Temperatur kann zwei Ursachen haben. Erstens nimmt die Beweglichkeit der Ionen mit steigender Temperatur zu. Zweitens liegen im Dielektrikum bei höheren Temperaturen zahlreichere dissoziierte Ionen vor. Am wahrscheinlichsten ist die Annahme, daß die Leitfähigkeitszunahme des Dielektrikums



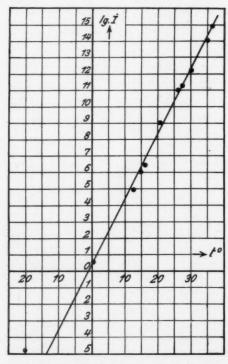
Die Abhängigkeit des Ionisationsstromes von der Temperatur

Fig. 2

bei Temperatursteigerung hauptsächlich von dem letztgenannten Faktor abhängt.

Wir haben bereits darauf hingewiesen, daß die Aufladungsströme im Zeresin mit steigender Temperatur nach einem Exponentialgesetz zunehmen. Es war also zu vermuten, daß die vom Dielektrikum bei der Entladung abgegebenen Elektrizitätsmengen ebenfalls eine Steigerung mit zunehmender Temperatur erfahren. Die Beobachtung der Entladungsströme bei verschiedenen Temperaturen hat diese Vermutung bestätigt.

Wir erteilten dem Dielektrikum eine Spannung von + 988 Volt, schalteten das Feld nach einer 20 Min. langen Einwirkung aus und beobachteten den Entladungsstrom so lange, bis ein willkürlicher, jedoch genügend kleiner Wert er-



Z

i

I

S

Die Abhängigkeit des Ionisationsstromes von der Temperatur Fig. 3

reicht war. Die Zeitdauer, die zur Abnahme des Entladungsstromes bis zum erwählten Wert erforderlich war, erwies sich als verschieden bei verschiedenen Temperaturen, wie es durch die Tab. 2 veranschaulicht wird.

Die Flächengrößen der Kurven des Entladungsstromes nahmen entsprechend zu.

Tabelle 2

Temperatur	Dauer der Beobachtung des Entladungsstromes
15°	24 m
24 0	44 m
32 0	80 m
40°	170 m

Eine so bedeutende Zunahme der Entladungsströme weist mit Bestimmtheit darauf hin, daß die Anzahl der Ionen im Dielektrikum wesentlich zunimmt bei Temperaturerhöhung.

Von einigen Autoren wurde der Gedanke ausgesprochen, daß die Leitfähigkeitssteigerungen im Dielektrikum durch die Einwirkung der Bestrahlung einerseits und bei Temperaturerhöhung andererseits analoge Vorgänge darstellen.

Es läßt sich nicht leugnen, daß sowohl bei der Temperatursteigerung als auch bei der Bestrahlung die Zahl der dissoziierten Ionen im Dielektrikum zunimmt, wir sind aber nicht berechtigt, die Stromvergrößerung in den beiden Fällen durch die Wirkung dieses einzigen Faktors zu erklären.

Nimmt bei der Temperatursteigerung die Ionenbeweglichkeit zu, so bleibt letztere bei der Röntgenbestrahlung unverändert.

Andererseits vermögen die Röntgenstrahlen in der oberflächlichen Schicht des Dielektrikums Vorgänge zu erzeugen, die eine Zerstörung der Polarisationsschicht zur Folge haben, wodurch eine Zunahme des Stromdurchgangs durch das Dielektrikum bedingt werden muß.

Es ist zu vermerken, daß die Messungen der Polarisationsgröße bei verschiedenen Temperaturen nach der Methode der Umschaltung des Feldes von niedrigeren Spannungen auf höhere keine Veränderungen der betreffenden Größe innerhalb der Genauigkeitsgrenzen des Verfahrens ergab. Es sei daran erinnert, daß die Messungen der Polarisationsgröße des bestrahlten Dielektrikums, die in unserer zweiten Arbeit geschildert wurden, von der Richtigkeit der Annahme einer Zerstörung der Polarisationsschicht zeugen.

Andererseits zeigt aber ein in derselben Arbeit angeführter Versuch, daß der Dunkelstrom des vorher bestrahlten Di580 D. N. Nasledow u. P. W. Scharawsky. Die Abhängigkeit usw.

elektrikums größer ist als im unbestrahlten Dielektrikum. Dieser Umstand weist darauf hin, daß die Stromzunahme bei der Bestrahlung des Dielektrikums sowohl durch die Zunahme der Ionenanzahl als auch durch die Abnahme der Polarisation bedingt werden kann.

 ${\it Jedenfalls}$ läßt sich diese Frage nicht als endgültig geklärt betrachten.

Kiew, Röntgen-physikalisches Laboratorium des Staatsröntgeninstituts, Juni 1930.

(Eingegangen 13. Juli 1930)

fa en to in di to

fo

Untersuchungen über die physikalischen Vorgänge bei der sogenannten elektrischen Gasreinigung:

II. Teil

Die Wirkung des elektrischen Windes

Von R. Ladenburg und W. Tietze

(Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem)

(Mit 11 Figuren)

Inhalt: § 1. Gedankengang der vorliegenden Arbeit. — § 2. Ältere Untersuchungen über die Wirkung des "Elektrischen Windes" (abgekürzt: EW.). — § 3. Der EW. eines einzelnen Glimmpunktes an einem axialen Draht in einer zylindrischen EGR.-Kammer. — § 4. Die Ausbreitung des EW. in der EGR.-Kammer bei einem einzelnen Glimmpunkt. — § 5. Kinematographische Messung der Geschwindigkeit kleiner Schwebeteilchen in einer EGR.-Kammer und die Wirkung des EW. bei vielen Glimmpunkten eines Sprühdrahtes. — § 6. Gegenseitige Beeinflussung verschiedener Glimmpunkte und Stromverhältnisse. — § 7. Vergleich der wirklichen und der "rein elektrischen" Geschwindigkeit der Schwebeteilchen in einer EGR.-Kammer. — § 8. Einfluß großer Staubmengen auf den EW. — § 9. Kurze Zusammenfassung der wesentlichsten Vorgänge bei der EGR.

§ 1. Gedankengang der vorliegenden Arbeit

In Teil I¹) wurden die elektrischen Verhältnisse bei dem in vielen technischen Betrieben erfolgreich angewendeten Verfahren der EGR. (Elektrische Gasreinigung) dargelegt. In erster Linie wurde die Aufladung untersucht, die Schwebeteilchen verschiedener Größenklassen und verschiedener Art im Ionenfeld der Koronaentladung erhalten, und daraus wurde die Geschwindigkeit und die Abscheidezeit der geladenen Staubteilchen unter der Wirkung des elektrischen Feldes in der

¹⁾ Vgl. R. Ladenburg, Ann. d. Phys. [5] 4. S. 863. 1930. Im folgenden als EGR. I zitiert.

EGR.-Kammer berechnet. Die so berechnete Abscheidezeit wurde mit der Zeit verglichen, die den zu entfernenden Teilchen unter den üblichen Bedingungen der Gasströmungsgeschwindigkeit und der Dimensionen der EGR.-Kammern zur Verfügung steht, und es wurde gezeigt, daß diese "Verweilzeit" von durchschnittlich 3 Sekunden wohl ausreichen könnte, um kugelige Teilchen von 3 · 10-4 cm Radius und darüber allein durch die unmittelbare Wirkung der elektrostatischen Kräfte abzuscheiden, da sie infolge der durch ihre Aufladung erlangten Geschwindigkeit unter der Wirkung des elektrischen Feldes in der EGR.-Kammer in Zeiten unter 3 Sekunden zur Wand gelangen würden. Bei Teilchen von 10-4 cm Radius und darunter errechneten sich jedoch Abscheidezeiten, die das 2-3 fache der "Verweilzeit" betrugen. so daß die Vermutung nahegelegt wurde, daß noch andere treibende Kräfte neben denen des elektrischen Feldes auf die geladenen Teilchen bei dem so erfolgreichen Verfahren der EGR. mitwirken.

Als dieses zweite treibende Moment wurde bereits in § 1 von Teil I der elektrische Wind bezeichnet, dessen Bedeutung für die Wirksamkeit der EGR. von F. Haber zuerst im Jahre 1921 behauptet und später mehrfach betont worden ist.

Die vorliegenden Untersuchungen beschäftigen sich mit der experimentellen Prüfung der Frage, welche Rolle der elektrische Wind in der Koronaentladung und unter den praktischen Verhältnissen in den EGR.-Kammern spielt. Nach einem Überblick über ältere Untersuchungen (§ 2) wird zunächst die Geschwindigkeit des elektrischen Windes eines einzelnen Glimmpunktes an einem axialen Draht einer zylindrischen EGR.-Kammer in ihrer Abhängigkeit von der Stromdichte und in verschiedenem Abstand vom Draht durch Photographie abgelenkter CO₂-Strahlen gemessen (§ 3), darauf werden die Ausbreitung des elektrischen Windes, die Rückströmungen in der Kammer usw. untersucht (§ 4).

Die Entscheidung der aufgeworfenen Frage nach der Rolle des elektrischen Windes bei der EGR. wird dann dadurch erbracht, daß die Fortbewegungen stark beleuchteter Rauchwölkchen in der Koronaentladung einer EGR.-Kammer kinematographisch aufgenommen werden (vgl. Fig. 11, § 5). Aus diesen Aufnahmen werden die Geschwindigkeiten der Wölkchen in verschiedenen Teilen der Kammer und unter verschiedenen Bedingungen berechnet und mit den im I. Teil unserer EGR.-Untersuchungen gefundenen, durch die elektrische Feldkraft in der Koronaentladung erzeugten Geschwindigkeiten verglichen (§ 6 und 7). Es ergibt sich, daß der EW. für die Geschwindigkeit der kleineren Teilchen (Radius $\varrho \leq 1 \cdot 10^{-4}$) die maßgebende Rolle spielt und auch für die größeren Teilchen ($\varrho = 10^{-4}$ bis 10^{-3}) von wesentlicher Bedeutung ist, so daß die Habersche Behauptung vollkommen bestätigt wird.

t

1

9

n

e

r

1

8

r

t

r

1

1

f

r

Im letzten Abschnitt (§ 8) wird schließlich untersucht, wie große Staubmengen erforderlich sind, um einen wesentlichen Teil des Stromes zu tragen und welchen Einfluß dies auf die Ausbildung des EW. und auf die Wirksamkeit der EGR.-Anlagen hat.

§ 2. Ältere Untersuchungen über die Wirkung des elektrischen Windes

Der aus geladenen Spitzen ausströmende "Elektrische Wind" (im folgenden abgekürzt als EW.) beruht, wie seit langem bekannt ist, darauf, daß die im starken elektrischen Felde an der Spitze erzeugten Gasionen von der gleichgeladenen Spitze mit großer Geschwindigkeit, nämlich mit etwa 40 m/sec in einem Felde von der Stärke 10 CGS. (3000 Volt/cm), abgestoßen werden und die umgebende Luft durch "Reibung" mitreißen, indem sie den Lufteilchen bei den Zusammenstößen ihren Impuls übertragen. Auf ähnliche Weise werden auch die etwa in der Luft vorhandenen festen oder flüssigen kleinen Schwebeteilchen mitgerissen, wenn auch mit wesentlich kleinerer Geschwindigkeit. Dies wurde bereits im Jahre 1886 in einer wenig beachteten Arbeit von Obermayer und Pichler gezeigt.¹)

¹⁾ A.V. Obermayer u. M. Ritter von Pichler, Sitzgsber. d. Wiener Akad. d. Wiss. (II. Abt.), 93. S. 408 und 925. 1886 (vgl. E. Warburgs Artikel über "Elektrische Gasreinigung" im Hdb. d. Phys. XIV. S. 163. 1927). Daß von hochgeladenen Spitzen Windströme ausgehen, ist schon sehr lange bekannt: dieser EW. ist z. B. von Beccaria i. J. 1771 (Elettricismo artificiale [4] p. 328) durch Rauch sichtbar gemacht worden (vgl. auch O. Lehmann, Wied. Ann. 63. S. 285. 1897; S. Arrhenius, ebenda S. 305).

Sie ließen negativ geladene Spitzen gegen ein etliche Zentimeter entferntes Drahtnetz sprühen, beobachteten Rauch- und Staubteilchen, die von der Spitze durch das Netz "hindurchgeblasen" wurden, und maßen die Geschwindigkeit des elektrischen Windes hinter dem Drahtnetz mittels eines Anemometers. Bei Stromstärken von 50-200 · 10-6 Amp. zwischen Spitze und Netz fanden sie Windgeschwindigkeiten von 1.4 bis 2.5 m/sec. Durch diese Windwirkung erklärten die Verf. die älteren Beobachtungen über die Reinigung eines Zimmers von Rauch durch Spitzenentladung.1) Seitdem scheint diese Erklärung für die elektrische Niederschlagung von Staubteilchen jahrzehntelang nicht mehr berücksichtigt worden zu sein. Allerdings fanden jene älteren Untersuchungen wenig technische Anwendung²), bis Cottrell³) die hochgeladene Spitze durch einen sprühenden Asbestdraht und die Elektrisier- und Influenzmaschine seiner Vorgänger durch hochtransformierten Wechselstrom und Gleichrichter ersetzte und dadurch ermöglichte, die für eine erfolgreiche Reinigung ausreichenden Elektrizitätsmengen durch die rauch- und staubbeladenen strömenden Gase zu schicken. Es wurde zwar vielfach erkannt, daß die Sprühwirkungen der Koronaentladung, speziell an den feinen Härchen des Asbestdrahtes und an den Glimmpunkten des glatten Drahtes oder anders geformter scharfkantiger "Ausströmer"4), auf der Luftionisation durch Spitzen beruhen; aber zur Erklärung der mit diesen verbesserten technischen Hilfsmitteln erzeugten wirkungsvollen elektrischen Niederschlagung von Rauch und Staub aus strömenden Gasen in technischen Anlagen wurde die Wirkung des EW, zum erstenmal ernstlich

John Aitken, Nature 29. S. 322. 1884 (Vortrag Edinburg,
 Jan. 1874); Oliver J. Lodge, Nature 31. S. 265. 1885 (Vortrag Montreal, 20. Aug. 1884); Journal of Chem. Ind. 1886.

²⁾ Vgl. A. Walker, Amer. Patent Nr. 342 548 vom 25. Mai 1886.

³⁾ F. G. Cottrell, Journal of Industr. and Engeneer. Chem. 1911, Smithon. Rep., p. 1913, S. 653 (Washington); vgl. auch E. Moeller, Deutsche Patentschrift 265964, 277091, 282310 usw., Kl. 12°, Gruppe 2.

⁴⁾ Vgl. z. B. die Photographien der Glimmpunkte einer Netzelektrode bei R. Seeliger, Ztschr. f. techn. Phys. 7. S. 80. 1926. Tafel I, sowie die eines glatten Drahtes, z. B. im Hdb. d. phys. techn. Mechanik Bd. VI, S. 456 (Artikel W. Deutsch), sowie in EGR. I. S. 868.

anscheinend erst von F. Haber in Betracht gezogen.¹) Diese Deutung und die von mir und meinen Mitarbeitern zu ihrer Begründung damals ausgeführten Versuche wurden jedoch nicht veröffentlicht²) und blieben deshalb zunächst zum Teil unbekannt, zum Teil wurde diese Erklärung in neueren Berichten über die Vorgänge bei der EGR. abgelehnt³), z. B. mit der Begründung, daß die durch den elektrischen Wind erzeugten Geschwindigkeiten nur in nächster Nähe der Glimmpunkte merkliche Werte besitzen, oder daß sich in den "geschlossenen Räumen" der technischen Anlagen ein Überdruck oder höchstens eine allgemeine Wirbelbewegung ausbildet, daß hier jedoch einseitige, beträchtliche Geschwindigkeit der Luft und der in ihr schwebenden Staubteilchen von den "Ausströmern" zu den Wänden hin infolge des EW. keinesfalls entstehen könne.

Wir werden in den folgenden Paragraphen durch unmittelbare Messungen zeigen, daß in einer EGR.-Kammer von den einzelnen Glimmpunkten einer Sprühelektrode aus Luftströme großer Geschwindigkeit ausgehen, die den Staubteilchen sehr viel größere Geschwindigkeit erteilen als die unmittelbaren elektrischen Feldkräfte. Aber schon eine einfache Überlegung zeigt, daß nur in einem wirklich verschlossenen, z. B. zylindrischen

¹⁾ E. Cottrell selbst weist zwar in seiner amerikanischen Patentschrift 895 728, S. 2, Zeile 118 ff. auf die Windströmungen hin, die durch die von den Asbesthärchen ausgehenden Ionenströme erzeugt werden; später aber wird der EW. im Zusammenhang mit der elektrischen Gasreinigung nur nebenbei erwähnt (vgl. z. B. E. Cottrell, a. a. O. 1914, S. 667, ferner A. F. Meston, Elektr. Journ., Juni 1917; G. H. Horne, Journ. Ann. Inst. El. Eng. 1922, S. 547; Ross B. Rathbun, ebenda; J. Stark u. W. Friedrichs, Wiss. Veröff. d. Siemens-Konzerns 2. S. 208. 1922; W. Deutsch, Ann. d. Phys. 76. S. 729. 1925), ohne daß dem EW. wesentliche Bedeutung für die Wirksamkeit der Sprühelektroden in technischen Anlagen zuerkannt worden wäre.

Sie wurden nur mündlich und in Gutachten gelegentlich von Patentprozessen diskutiert.

³⁾ Vgl. W. Deutsch, Ztschr. f. techn. Phys. 6. S. 423, 1925, speziell S. 429; vgl. auch Hdb. d. phys. u. techn. Mech. Bd. VI. S. 456, 1928; R. Seeliger, a. a. O., S. 50/51. Nur E. Warburg hat sich in dem genannten Handbuchartikel der Deutung Habers und der Beweiskraft unserer Versuche angeschlossen, deren nähere Beschreibung in den folgenden Paragraphen gegeben werden wird.

Gefäß und bei vollkommen symmetrischer und gleichmäßiger Ionisierung der Sprühelektrode, also bei einem axial ausgespannten, sehr dünnen, geraden und gestreckten Draht¹), aus Symmetriegründen keine Luftströmung, sondern nur Druckunterschiede entstehen können. Diese sind z. B. von Kunz²), Warner³), Fazel⁴) u. a.⁵) näher untersucht worden.⁶)

In den praktisch verwendeten EGR.-Kammern trifft jedoch weder die Voraussetzung des geschlossenen Gefäßes noch die eines exakt symmetrisch ausgespannten, geraden, von einer gleichmäßigen Glimmhaut umgebenen Drahtes zu.¹) Die EGR.-Kammern sind beiderseits offen und werden von den staubhaltigen Gasen durchströmt; die Sprühelektroden sind in der Praxis nie exakt symmetrisch angeordnet, und sie sind mit einzelnen Glimmpunkten besetzt, von denen "Spitzenströme" ausgehen (vgl. EGR. I. § 2, speziell Figg. 1 und 2). Es ist also kein hydrodynamischer Grund vorhanden, der die Ausbildung der von den Glimmpunkten ausgehenden elektrischen Windströme verhindert — freilich verlangt die Kontinuität, daß nicht nur Luftströmung vom Draht zur Wand, sondern auch Strömungen zum Draht hin stattfinden, die wir in den folgenden Paragraphen näher untersuchen werden.

Man kann auch bei Ionisation mit α -Strahlen leicht zeigen, daß bei unsymmetrischer Anordnung ausgeprägte Luftströmungen

¹⁾ Nur sehr dünne und ganz saubere Drähte glimmen bei der Koronaentladung gleichmäßig in ihrer ganzen Länge, bei den technisch benutzten dickeren und nie vollkommen sauberen Drähten treten unvermeidlich die einzelnen Glimmpunkte auf, wenigstens wenn der Draht negativ geladen ist (vgl. EGR. I. S. 868, Figg. 1 und 2; vgl. auch Hdb. d. Phys. 14. S. 160. 1927, Artikel von E. Warburg).

²⁾ Jakob Kunz, Phys. Rev. 8. S. 28. 1916; 19. S. 165, 244. 1922.

³⁾ E. T. Warner, Phys. Rev. 10. S. 183. 1917.

⁴⁾ Charles S. Fazel, Phys. Rev. 19. S. 157. 1922.

Vgl. auch A. D. Arnold, Phys. Rev. 9. S. 93, 1917 und A. M. Tyndall, Miss N. S. Searie, Phil. Mag. 35. S. 261, 1918.

⁶⁾ Der in einem geeigneten Gefäß durch eine Spitzenentladung erzeugte Überdruck ist bekanntlich zur Messung der Ionengeschwindigkeit mehrfach benutzt worden, vgl. A. P. Chattock, Phil. Mag. 48. S. 401. 1899, derselbe u. Miss W. E. Walker u. E. M. Dixon, ebenda [6] 1. S. 79. 1901; vgl. auch H. Greinacher, Phys. Ztschr. 19. S. 189. 1918.

entstehen 1), und daß in einem solchen Gefäß Schwebeteilchen durch diesen EW. eine wesentlich größere Geschwindigkeit erhalten, als ihrer Ladung und dem herrschenden elektrischen Felde entspricht.

Wir haben für solche Versuche z.B. die in den Figg. 1 und 2 dargestellten Gefäße benutzt.

In Fig. 1 ist ein kleiner, allseitig geschlossener Ehrenhaft-Millikan-Kondensator³) abgebildet, in dem Größe und Ladung kleiner Schwebeteilchen, z. B. von Öltröpfehen, in bekannter Weise gemessen werden können. Zur Aufladung der Öltröpfehen dienen α-Teilchen eines Poloniumpräparates, die durch eine dünne Al-Folie hindurch senkrecht zur Beobachtungsrichtung in den Kondensator eintreten, jedoch bewirt eine geeignet angebrachte Blende, daß die α-Strahlen nur die untere Hälfte des Kondensators, aber diese entsprechend den gewählten

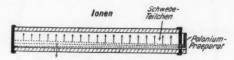


Fig. 1

Dimensionen in ihrer ganzen Länge ionisieren, so daß in die obere Hälfte bei positiver Ladung der oberen Kondensatorplatte praktisch nur negative Ionen gelangen und die dort befindlichen Öltröpfehen negativ aufladen. Deren Beweglichkeit wird auf diese Weise in einem von Windströmungen freien Raum gemessen. Das in Fig. 2 abgebildete Gefäß ist wesentlich größer, das Poloniumpräparat ist in einem kleinen verschlossenen Kästehen innen bei K so befestigt, daß die α -Teilchen durch ein dünnes Al-Fenster horizontal in der in der Figur angedeuteten Weise austreten, aber wegen ihrer beschränkten Reichweite nur die halbe Länge des Luftraumes des Gefäßes ionisieren können. Zwischen der Grenzplatte und dem Drahtnetz D kann ein elektrisches Feld angelegt und die Geschwindigkeit der in die Glocke eingelassenen Öltröpfehen mit und ohne elektrisches Feld mittels eines kurzbrennweitigen Fernrohrs bei Dunkelfeldbeleuchtung gemessen werden.

¹⁾ Ionenwind entsteht bekanntlich stets, wenn bei starker Ionisation Ionen durch elektrische Kräfte schnell bewegt werden; so ist der Ionenwind z. B. von J. Zeleny (Proc. Cambr. Phil. Soc. 10. S. 14. 1898) bei der Ionisation durch Röntgenstrahlen und von S. Ratner (C. R. 158. S. 565. 1914; Phil. Mag. [6] 32. S. 441. 1916) sowie von V. F. Hess (Wien. Akad. Ber. IIa. 128. S. 1029. 1919, 129. S. 565. 1920) bei der Ionisation mit a-Strahlen näher untersucht worden.

²⁾ Vgl. E. Regener, Phys. Ztschr. 12. S. 135. 1911.

Die Messungen in dem größeren Gefäß (Fig. 2) ergaben, daß in diesem Fall Öltröpfehen von etwa $5\cdot 10^{-5}$ cm Radius eine etwa sechsmal so große elektrische Beweglichkeit als in Fig. 1 bei Ausschluß von Windströmungen (nämlich ~ 0.7 cm/sec pro CGS.) erhalten. In dem Gefäß der Fig. 2 können sich ja Luftströme ausbilden und auf die Öltröpfehen einwirken,

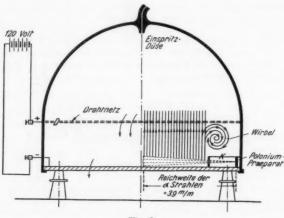


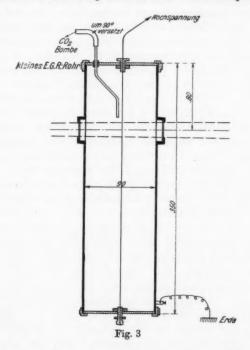
Fig. 2

da die Ionen durch das geladene Drahtnetz hindurchgerissen werden und die Schwebeteilchen naturgemäß mitnehmen. Die durch den EW. erzeugten Gasströmungen machen sich oberhalb des Kästchens oder jenseits der Reichweite der a-Strahlen durch Wirbel- und Abwärtsbewegung der Staubteilchen deutlich bemerkbar.

§ 3. Der EW. eines einselnen Glimmpunktes an einem axialen Draht in einer sylindrischen EGR.-Kammer

Es entstand nun die Aufgabe, den an den Glimmpunkten eines glatten dünnen Drahtes in einer zylindrischen EGR.-Kammer entstehenden EW. nachzuweisen und seine Geschwindigkeit in verschiedenem Abstande vom Draht und in ihrer Abhängigkeit von der Stromstärke zu messen. Dabei dürfen weder die elektrischen noch die mechanischen Verhältnisse in der

EGR.-Kammer durch die zum Nachweis und zur Messung des Windes verwendeten Anordnungen gestört werden. Man darf deshalb keine festen Körper in die Nähe der Glimmpunkte und



der Luftströme bringen, die man untersuchen will 1), sondern man benutzt am besten Gas- oder Rauchströme, die man durch

¹⁾ Man kann zwar mit einem Pitotrohr den EW. an manchen Stellen im Innern einer EGR. Kammer leicht qualitativ nachweisen, aber zu quantitativen Messungen ist die Methode aus obigen Gründen nicht geeignet — so sind wohl auch die von Seeliger in seinem Bericht in der Ztschr. f. techn. Phys. (7. S. 49. 1926) kurz erwähnten Meßergebnisse aus dem Laboratorium der S S W. zu erklären, nach denen der mit Pitotrohr gemessene EW. bereits in wenigen Zentimetern Abstand von der Ausströmerelektrode so schwach wird, daß er praktisch bedeutungslos sei (vgl. spez. S. 51). Unsere im folgenden beschriebenen Versuche, die jenem Einwand nicht unterliegen, geben gänzlich andere Resultate.

geeignete Beleuchtung unmittelbar oder nach der Schlierenmethode sichtbar macht.1)

Zu diesem Zweck läßt man — wie in Fig. 3 angedeutet z. B. einen Kohlensäurestrahl mit geeigneter Geschwindigkeit aus der engen Öffnung einer Glasröhre senkrecht nach unten parallel und nahe dem axialen Draht einer EGR. - Kammer ausströmen und sorgt zugleich dafür, daß sich ein gut ausgebildeter Glimmpunkt gegenüber dem CO.-Strahl am Draht einige Zentimeter unterhalb des Randes der Glasröhre befindet (vgl. unten). Man beleuchtet den Gasstrahl mit einer nahezu punktförmigen Lichtquelle, z. B. einer Lochblende, auf die das Licht des positiven Kraters einer Bogenlampe geeignet abgebildet ist, und fängt das Schattenbild des Gasstrahls auf einem weißen Schirm oder einer photographischen Platte auf; die Expositionszeit darf wegen der unregelmäßigen Schwankungen der Erscheinungen 1/20 Sek. nicht überschreiten, doch sind für wirklich scharfe Aufnahmen noch wesentlich kürzere Expositionszeiten erforderlich.

Man sieht den CO₂-Strahl, infolge seines großen Brechungsvermögens einigermaßen scharf begrenzt, sich auf dem mäßig erleuchteten Hintergrund deutlich abheben (vgl. Fig. 7). Bei negativer Aufladung des Drahtes wird der Strahl gegenüber dem Glimmpunkt je nach der Geschwindigkeit des Strahls und je nach der Stärke des vom Glimmpunkt zur Gefäßwand fließenden Stromes mehr oder weniger scharf nach der Wand zu abgebogen, indem der vom Glimmpunkt gerade wie von einer hochgeladenen Spitze ausgehende EW. den CO₃-Strahl mitnimmt. — Gerade so würden auch die Staubteilchen mitgerissen, die sich in dem Strahl befinden (vgl. § 5, spez. Fig. 11).

Die subjektive Beobachtung zeigt ebenso wie die photographische Aufnahme neben der Ablenkung des CO₂-Strahls häufig Wirbelbildungen an seinem Rande, bisweilen ist auch ein schwaches Rückströmen auf den dem Glimmpunkt ab-

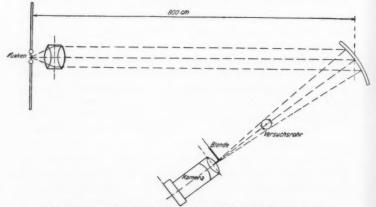
Auch die Schlierenmethode ist bereits vor längerer Zeit zum Studium des EW. von J. Zeleny (Proc. Cambr. Phil. Soc. 10. S. 14. 1898), und in neuerer Zeit z. B. von F. Trey (Phys. Ztschr. 22. S. 406. 1921;
 S. 193. 1922) verwendet worden, um die Vorgänge in der Nähe der Elektroden von Büschel- und Glimmentladungen sichtbar zu machen.

gewandten Teil des Drahtes bemerkbar, und manchmal sieht man, auch wenn die Kohlensäure nicht aus dem Rohr ausströmt, wie aus dem Glimmpunkt eine Luftschliere von 1-2 cm Länge nach außen strebt und dabei hin- und hertanzt. Eine gute Beobachtung und zuverlässige photographische Aufnahmen der Erscheinung sind nur möglich, wenn der Glimmpunkt gut ausgebildet und stabil ist - die gewonnenen Ergebnisse gelten aber ebenso für instabile Glimmpunkte bei gleicher Lage und gleicher Stromdichte des Glimmpunktes. Bei nicht besonders gereinigten Drähten, z.B. aus Eisen, als Ausströmer bilden sich leicht eine größere Zahl stabiler Glimmpunkte. An Unregelmäßigkeiten. Staubteilchen usw. setzen die Glimmpunkte auch bei gereinigten glatten Cu-Drähten leicht an; bisweilen springen sie allerdings unregelmäßig hin und her. Ein schwacher Kratzer mit einem Messer genügt häufig, um den Glimmpunkt an einer bestimmten Stelle des Drahtes zu erzeugen und zu stabilisieren. Noch sicherer ist es, einen etwas dickeren Draht von 3 bis 4 mm Durchmesser senkrecht zu seiner Achse mit einer feinen Spitze aus Stahl zu durchbohren und sie nur sehr wenig. 0,1-0,2 mm, über die Oberfläche des Drahtes herausragen zu lassen. Da in all diesen Fällen bei gleicher Stromstärke pro Glimmpunkt qualitativ und quantitativ dieselben Ergebnisse erhalten werden, sind die endgültigen quantitativen Messungen (S. 597ff.) mit der letztgenannten Anordnung ausgeführt. Die erforderliche Hochspannung erhielt der Draht durch eine große Influenzmaschine - es wurde sowohl eine große Wehrsenmaschine mit zwei rotierenden Hartgummischeiben als auch eine 20-plattige Influenzmaschine verwendet; die Spannung wurde dabei durch einen parallel zur Maschine liegenden veränderlichen Spitzennebenschluß reguliert.

Die oben beschriebene Methode des einfachen Schattenbildes wurde für die ersten subjektiven Beobachtungen und für die endgültigen quantitativen Messungen verwendet. Außerdem wurden zur Untersuchung feinerer Einzelheiten photographische Aufnahmen nach der Schlierenmethode im Laboratorium für angewandte Physik der Technischen Hochschule Charlottenburg bereits im Sommer 1923 ausgeführt. Die hierzu erforderliche Anordnung und die Apparate, die sich bei der Photographie fliegender Geschosse und der sie begleitenden Kopfwelle usw.

bewährt hatten 1) stellte der Direktor des Laboratoriums Prof. Cranz in freundlichster Weise zur Verfügung, wofür ihm auch an dieser Stelle unser wärmster Dank ausgesprochen werde.

Als Lichtquelle bei den Aufnahmen diente ein heller elektrischer Funke, dessen Leuchtdauer Hr. Cranz früher zu weniger als ein Hunderttausendstel Sekunde bestimmt hatte. So konnten ganz scharfe Aufnahmen des hin- und herflackernden Kohlensäurestrahls und seiner Wirbel gewonnen werden.²) ⁵) Bei der verwendeten Schlierenmethode wurde (vgl. Fig. 4) der vertikale Funke durch die Fenster der EGR.-Kammer



Strahlengang für die Aufnahmen nach der Schlierenmethode Fig. 4

hindurch auf dem Objektiv einer photographischen Kamera stark vergrößert scharf abgebildet, aber der größere Teil des Bildes in geeigneter Weise abgeblendet; dann kommen die von den Rändern des beleuchteten Drahtes und den Umrissen des CO₃-Strahls abgebeugten und die in ihm durch Brechung abgelenkten Strahlen auf die photographische Platte (die natürlich auf den Draht und das Glasrohr, aus der der CO₃-Strom ausströmt, scharf eingestellt ist). Es handelt sich also um eine Art Dunkelfeldbeleuchtung. Daher sieht man auf einigen der erhaltenen

¹⁾ Vgl. C. Cranz, Lehrb. d. Ballistik Bd. III. S. 235 ff.

²⁾ Um das Ausströmen des Glimmstromes aus dem Draht auf einen bestimmten Teil des Drahtes zu beschränken, ist der Draht z. T. in einer Glasröhre geführt, von der das — schräg abgebrochene — Ende ins Gesichtsfeld ragt und auf den Bildern sichtbar ist.

Besser als auf der Reproduktion sieht man die Einzelheiten auf den vergrößert projizierten Originalplatten.

Bilder (vgl. besonders die Bilder 3, 5, 9) die Ränder des Drahtes, und der Glasröhre hell auf dunklem Grunde.

f.

h

е.

tn ele

r

n

n

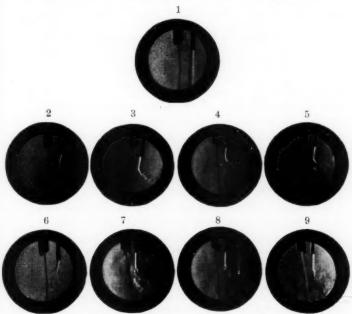
e

n

n

f

Bild 1 der Fig. 5 zeigt den unabgelenkten ${\rm CO_2\text{-}Strahl}$ bei ungeladenem Draht nahe parallel zu ihm ausströmend. Die Bilder 2-5



Wirkung des elektrischen Windes eines einzelnen Glimmpunktes einer Drahtelektrode auf einen Kohlensäurestrahl

Bild 1: Drahtelektrode ohne Spannung
,, 2-5: ,, negativ
,, 6-9: ,, positiv

Fig. 5

zeigen¹), wie bei negativem Draht der CO₂-Strahl vom Draht fortgeblasen wird und wie z. T. ganz regelmäßige Wirbel entstehen. Gegenüber der Abbiegestelle der CO₂ sieht man z. B. auf Bild 4 am Draht einen hellen "Pinsel" — das Bild des negativen Glimmpunktes. Der aus dem "Pinsel" herausblasende Wind scheint in den CO₂-Strahl eine Vertiefung zu bohren und den Strahl dann fortzublasen; der Strahl löst sich dabei in mehr oder weniger deutliche Wirbel und Wolken auf. Je größer

Vgl. Anm. 3 voriger Seite.
 Annalen der Physik. 5. Folge. 6.

die Stärke des vom Glimmpunkt zum Zylinder fließenden Stromes und je kleiner die Geschwindigkeit des CO₂-Strahls ist, um so größer ist die beobachtete Ablenkung, so daß diese Anordnung unter Einhaltung gewisser Bedingungen auch eine *Messung* der Geschwindigkeit des EW. gestattet.

Die Bilder 6—9 sind bei positiver Ladung des Drahtes aufgenommen und zwar 8 und 9 unter den gleichen Bedingungen des Stromes und der CO₂-Geschwindigkeit wie Bild 4 und 5. Man sieht, daß bei positiv geladenem Draht die Ablenkung geringer und unregelmäßiger ist als bei negativer Ladung, bisweilen ist bei positivem Draht gar keine Ablenkung, sondern nur ein Aufsplittern des Strahles erkennbar. Dies hängt damit zusammen, daß in diesem Fall überhaupt keine eigentlichen Glimmpunkte auftreten, vielmehr schießen aus dem positiv geladenen Draht stark divergente bläuliche Büschel heraus, die sieh bei größerer Stromstärke vom Draht bis nahe an die Zylinderwand erstrecken.

Um die Windgeschwindigkeit quantitativ zu messen, wurde die gleiche Ablenkung des CO₂-Strahls wie durch den EW. durch einen Luftstrahl bekannter Geschwindigkeit erzeugt, der auf den CO₂-Strahl unter möglichst gleichen Bedingungen wie bei der Ablenkung durch den EW. einwirkte. In beiden Fällen wurde der CO₂-Strahl nach der oben angegebenen einfachen Schattenbildmethode photographiert. Im einzelnen verliefen die Versuche folgendermaßen (vgl. Figg. 6 a—6 c):

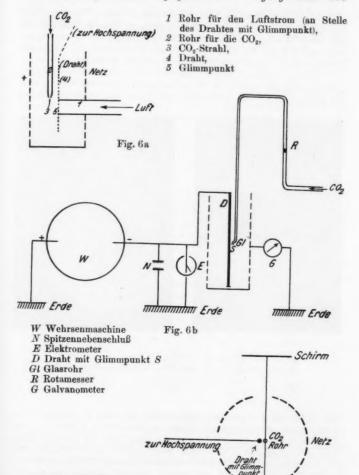
Die Kohlensäure floß aus einem Glasrohr von 1,20 qmm Querschnitt mit einer Geschwindigkeit von 240 cm/sec, die mit einem für CO_2 geeichten Rotamesser gemessen und dauernd kontrolliert wurde, senkrecht nach unten aus. Der ablenkende Luftstrahl trat aus einem waagerechten Glasrohr von relativ großen Querschnitt (59 qmm) mit Geschwindigkeiten aus, die in Stufen von 0,05 m/sec von 0,2-2 m/sec gesteigert wurden; diese Geschwindigkeiten wurden mit einem zweiten geeichten Rotamesser bestimmt. Die jeder dieser Geschwindigkeiten entsprechende Ablenkung des CO_2 -Strahls wurde in der oben angegebenen Weise mit einer Kamera mit Schlitzverschluß mit Expositionszeiten von $^{1/}_{20}$ Sekphotographiert.

Die Glimmentladung, an der der EW. beobachtet wurde, ging in einer großen Kammer von 400·400 mm quadratischem Querschnitt und 2 m Höhe vor sich. Die vier Seitenwände waren aus Spiegelglas und wurden von vier metallischen Eckstreben gehalten. Von oben wurde an Hartgummistützen der Ausströmerdraht, an der sich die zu untersuchendenden Glimmpunkte ausbildeten, und das Glasrohr, aus dem die Kohlensäure austrat, eingeführt. Als Gegenelektrode dienten teils die vier metallischen Elektroden, teils Netze verschiedener Größe und Form,

die über ein Galvanometer geerdet waren.

Übrigens genügte die Oberflächenleitfähigkeit der nicht besonders getrockneten Glaswände, um auch sie als Gegenelektrode wirken zu lassen.

Untersuchungen über die physikalischen Vorgänge usw. 595



Versuchsanordnung zur Messung der Geschwindigkeit des EW. in einer EGR.- Kammer

Fig. 6a, b, c

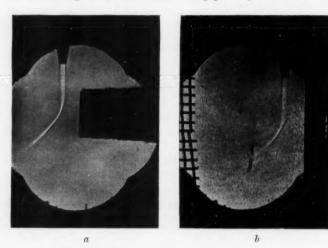
Fig. 6c

Lochblende

Bogen/ampe

Durch gute Isolation der Versuchskammer gegen Erde war dafür gesorgt, daß der am Galvanometer abgelesene Strom vollständig über den einen Glimmpunkt zum Netz fließen mußte. Die Ablenkung des CO₂-Strahls durch den EW. wurde genau so photographiert, wie vorher die Ablenkung desselben CO₂-Strahls durch den Luftstrahl.

In Fig. 6a auf S. 595 stellt 1 das Rohr dar, aus dem die Luft austrat 1), 2 ist das Glasrohr, aus dem die CO₂ ausströmte, 3 ist der CO₄-Strahl. So war die Anordnung bei den Aufnahmen Luft gegen CO₄. Bei der Messung



a: CO₃-Strahl durch Luftstrom abgelenkt

b: CO2-Strahl durch EW. vom Glimmpunkt abgelenkt

Fig. 7

des EW. trat der punktiert gezeichnete Cu-Draht 4 mit der feinen Spitze 5 auf die gezeichnete Weise an Stelle des Luftrohres 1. Die Figg. 6b und 6c zeigen schematisch einzelne Teile der Meßanordnung. Der am Galvanometer abgelesene Strom wurde von $1\cdot 10^{-3}$ Amp. bis $10\cdot 10^{-6}$ Amp. variiert, wobei die wirksame Spannung mittelst des Spitzennebenschlusses (N der Fig. 6b) konstant gehalten wurde. Von der Ab-

¹⁾ Die Öffnung dieses Rohres mußte relativ groß gemacht werden, um den CO₂-Strahl in ähnlicher Weise abzulenken wie durch den Ionenwind des Glimmpunktes. Die Kontraktion des Luftstrahls nach dem Austritt aus der Rohröffnung bewirkt nur eine geringe Korrektion an der aus Luftmenge und Querschnitt der Rohröffnung berechneten Geschwindigkeit.

lenkung des CO₂-Strahls wurden bei jeder Stromstärke mehrere Aufnahmen gemacht, und zu diesen Platten wurde diejenige der Aufnahmen CO₂ gegen Luft herausgesucht, bei der der abgelenkte CO₃-Strahl mit dem vom EW. abgelenkten zur Deckung gebracht werden konnte. Dann mußte die Geschwindigkeit des EW. gleich der Luftgeschwindigkeit sein, die dieselbe Ablenkung hervorbrachte. Fig. 7 zeigt beispielsweise zwei so erhaltene Aufnahmen: Bei a ist die Geschwindigkeit der Luft, die den Kohlensäurestrahl ablenkt, 122 cm/sec, bei b ist der durch den Glimmpunkt fließende Strom 5·10⁻⁶ Amp, die Geschwindigkeiten der Kohlensäure waren bei beiden Aufnahmen dieselben. Da die Ablenkungen der CO₂ in beiden Fällen nahezu gleich sind, besitzt der E.W. eines Glimmpunktes von 5·10⁻⁶ Amp. 122 cm/sec Geschwindigkeit. So konnte die Geschwindigkeit des EW. entsprechend den verwendeten Stufen bei der Eichung mit der Luft auf etwa 20 cm/sec genau bestimmt werden.

Das Ergebnis der Messungen ist, daß die EW.-Geschwindigkeit innerhalb der Meßgenauigkeit von 0,2 m/sec proportional der Wurzel aus dem vom Glimmpunkt ausgehenden Strome ist. Tab. 3 enthält die Ergebnisse einer Reihe von Messungen.

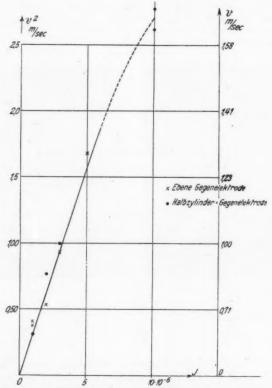
 ${\bf Tabelle~3.^1)}$ Geschwindigkeit v des elektrischen Windes in Abhängigkeit von der Stromstärke J. (Halbzylinder als Gegenelektrode)

1	2	3	4	
J (Amp.)	v (m/sec)	v^{*}	v^3/J	
1.10-6	0,56	0,31	0,31	
2.10-6	0,88	0,77	0,38	
3.10-6	1,0	1,0	0,33	
5-10-6	1,23	1,5	0,30	
10.10-6	1,64	2,7	0,27	

In Fig. 8 sind die Messungen graphisch dargestellt. Hier sind als Abszissen die Stromstärken, als Ordinaten die Quadrate der zugehörigen Windgeschwindigkeiten aufgetragen. Die durch Kreuze markierten Punkte beziehen sich auf Versuche, bei denen als Gegenelektrode ein flaches Drahtnetz (20·20 cm) im Abstande von 12 cm vom Glimmpunkt diente, die Punkte beziehen sich auf eine Gegenelektrode, die aus einem Halbzylinder aus Messingnetz bestand, in dessen Achse sich der

Da wir die Tabellen 1 und 2 des I. Teils später zitieren werden, werden die Tabellen dieses II. Teils mit 3 und 4 bezeichnet.

Cu-Draht mit dem Glimmpunkt befand. Ein merklicher Unterschied ist nicht festzustellen. Wie aus der Darstellung ersichtlich, ist die Kurve recht gut eine gerade Linie. 1)



Windgeschwindigkeit v als Funktion der Stromstärke J bei einem einzelnen Glimmpunkt Fig. 8

Die angegebenen Werte für die EW.-Geschwindigkeit gelten für eine Entfernung vom Glimmpunkt von 3 mm. Bei

i

¹⁾ Bei einer andern Versuchsreihe (vgl. S. 609) gelang es, mit einem einzelnen Glimmpunkt einen Strom von 35·10⁻⁶ Amp. zu erreichen, wobei die Geschwindigkeit des EW. zu 3 m/sec gemessen wurde, so daß das angegebene Wurzelgesetz bis zu so hohen Stromstärken gilt.

einem Strom von $5\cdot 10^{-6}$ Amp. ist die Windgeschwindigkeit hier 120-130 cm/sec.

Die Abnahme der Windgeschwindigkeit mit zunehmender Entfernung von dem Glimmpunkt wurde auf dieselbe Weise untersucht. Die Glasröhre, aus der die CO₂ ausströmte, war in Längs- und Querrichtung meßbar verschieblich angebracht, der Strom des untersuchten Glimmpunktes betrug hier stets

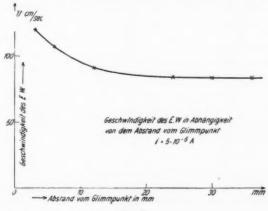


Fig. 9

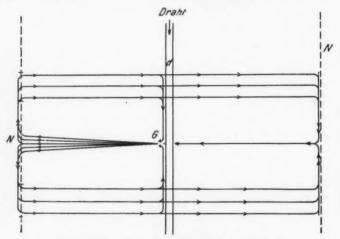
5·10⁻⁶ Amp. Es zeigte sich, daß der Wind von 120 cm/sec bei 3 mm Entfernung allmählich auf 80 cm/sec bei 60 mm Entfernung abfiel (vgl. Fig. 9).

Die Form der Gegenelektrode hat keinen Einfluß. Als Anoden wurden ebene Drahtnetze verschiedener Größe benutzt, Viertel-, Halb- und Ganzhohlzylinder aus Drahtnetz, deren Maschen auch teilweise oder ganz mit Gelatine verklebt worden waren, so daß der EW. selber durch das Netz nicht hindurchtreten konnte. Immer rief ein Strom von 5·10⁻⁶Amp. in 3 mm Abstand vom Glimmpunkt einen Wind von 120—130 cm pro Sek. hervor und immer stieg die Windgeschwindigkeit annähernd proportional der Wurzel aus der elektrischen Stromstärke.

§ 4. Die Ausbreitung des EW. in der EGR.-Kammer bei einem einzelnen Glimmpunkt

Die Luft, die vom Glimmpunkt weggeblasen wird, muß irgendwie dem Glimmpunkt wieder zugeführt werden. Um

die Strömungsverhältnisse der Luft in der Kammer zu untersuchen, wurde an einem Glasstab ein Räucherkerzchen in die Kammer eingeführt. Der Rauch folgt dann den herrschenden Luftströmungen, so daß nach den beobachteten Rauchbewegungen die Richtung der Luftströmungen beurteilt und aufgezeichnet werden konnte. Die so erhaltene Fig. 10 stellt einen



Windströmungen bei einem einzelnen Glimmpunkt Fig. 10

vertikalen Schnitt durch den Draht d mit Glimmpunkt G und durch das als Gegenelektrode dienende Netz N dar. 1) Man sieht, wie der Wind senkrecht zum Draht vom Glimmpunkt fortgeht, durch das Drahtnetz hindurchtritt, sich dann nach oben und unten in zwei Arme teilt, die in einem Raum von annähernd 30 cm Höhe über und unter dem Glimmpunkt nach dem Draht zurück-, und am Draht angelangt, in der Richtung des Drahtes nach oben und unten zum Glimmpunkt zurückströmen. Ein Teil der Luft läuft vom Drahtnetz über oder unter dem Glimmpunkt an dem Draht vorbei bis an die dem Drahtnetz entgegengesetzte Seite der Kammer, steigt bzw. fällt in die Höhe

¹⁾ Über die Verhältnisse der Windströmungen bei mehreren Glimmpunkten vgl $\ \S$ 6.

des Glimmpunktes und kehrt dann waagerecht zum Glimmpunkt zurück.

In einer horizontalen, senkrecht durch den Draht im Glimmpunkt gelegten Ebene erstreckt sich die Windströmung über einen Sektor mit einem Öffnungswinkel von über 90° mit der Spitze im Glimmpunkt. Innerhalb dieses Sektors strömt die Luft, wie besondere geeignete photographische Aufnahmen mit einem CO₂-Strahl nach der im vorigen Paragraphen angegebenen Methode zeigten, radial nach außen und ist in der Richtung am stärksten, die durch das Lot vom Glimmpunkt auf die Drahtachse gegeben ist. Mit zunehmender Entfernung von dieser ausgezeichneten Richtung sinkt die Windgeschwindigkeit langsam ab. Übrigens erscheint der leuchtende Teil eines Glimmpunktes auch in Form eines flachen, horizontal liegenden Kreissektors¹) mit annähernd demselben Zentriwinkel wie die Scheibe, in der sich der Wind ausbreitet.

Die oben beschriebene Rückströmung oberhalb und unterhalb des Glimmpunktes ist ganz wesentlich langsamer als die Fortströmung, und zwar nach den ebenfalls mit einem CO₂-Strahl ausgeführten Messungen nur etwa ¹/₆ bis ¹/₈ so groß wie diese.²) Durch die langsam auf breiter Fläche stattfindende Rückströmung wird die hydrodynamisch notwendige Kontinuitätsbedingung erfüllt. Der unmittelbar auf den Draht hinter dem Glimmpunkt zufließende Luftstrom (vgl. Fig. 10) besitzt ähnliche Geschwindigkeit wie der in seiner Fortsetzung vom Glimmpunkt zur Wand strömende Wind.

Wenn den Luftströmungen der Weg durch das Drahtnetz hindurch versperrt wird, indem man die Maschen verklebt, ändert sich der Strömungsverlauf nicht wesentlich. Nur strömt die Luft jetzt innerhalb des Zylinders am Mantel nach oben bzw. unten, um dann den Weg wie sonst fortzusetzen.

¹⁾ Notabene bei vertikalem Draht.

²⁾ Um diese relativ geringen Rückstromgeschwindigkeiten zu messen, mußte der Strom wesentlich über die bei den früheren Messungen benutzte Stärke gesteigert werden, so daß die Umrechnung auf die Stromdichte von 2·10⁻⁸ Amp. pro Glimmpunkt eine gewisse Unsicherheit enthält.

§ 5. Kinematographische Messung der Geschwindigkeit kleiner Schwebeteilchen in einer EGR.-Kammer und die Wirkung des EW. bei vielen Glimmpunkten eines Sprühdrahtes

Die bisher beschriebenen Versuche galten nur für einen einzelnen Glimmpunkt. Aus den gewonnenen Ergebnissen läßt sich nicht ohne weiteres entnehmen, wie die Verhältnisse dann liegen, wenn ein langer Draht mit vielen Glimmpunkten oder eine anders geformte Sprühelektrode wie in den technischen Anlagen verwendet wird.1) In diesem Falle ließen sich mit dem abgelenkten CO.-Strahl keine zuverlässigen Ergebnisse erzielen. Wir haben deshalb eine andere Methode angewendet: wir ließen in der oben (S. 594) genannten großen Versuchskammer aus einem Glasrohr in verschiedenem Abstande vom senkrecht ausgespannten Sprühdraht und parallel zu ihm Rauch von unten nach oben ausströmen und photographierten den durch eine Bogenlampe stark beleuchteten Rauch während seiner Bewegung in der Kammer mit einem Kinoapparat von Zeiss-Ikon (f = 4.2 cm, Öffnung 1:2) auf Noxfilm.2) Der Apparat war scharf auf den Draht und das ihm parallele Glasrohr eingestellt. Es genügte eine Bildfolge von 25-30 in der Sekunde, um aus den aufeinander folgenden Aufnahmen die Geschwindigkeit des Rauches ihrer Richtung und Größe nach mit ausreichender Genauigkeit zu messen oder wenigstens die Komponente dieser Geschwindigkeit in der Bildebene; natürlich sind die Bilder des bewegten Rauches bei der verwendeten Expositionszeit von $\sim 1/_{60}$ Sek. nicht absolut scharf und zeigten nicht so viele Einzelheiten wie die Photographien des abgelenkten CO. - Strahles nach der Schlierenmethode mit dem Funken

5

d

SI

d

so K

ei

SC

al

¹⁾ Daß bei diesen die große Gasmasse mitsamt den Staubteilchen nicht ruht, sondern die Reinigungsapparate mehr oder weniger gleichförmig durchströmt, ändert an den von uns gefundenen Ergebnissen nichts Wesentliches; in praxi werden sich die verschiedenen Geschwindigkeiten der Staubteilchen in bekannter Weise zusammensetzen.

²⁾ Diese Versuche wurden größtenteils zusammen mit den Herren Dr. H. Sachsse und K. Gürgen im Wintersemester 1929/30 ausgeführt, nachdem Dr. W. Tietze unser Laboratorium bereits verlassen hatte. Ich möchte den genannten Herren für ihre tatkräftige Hilfe auch an dieser Stelle bestens danken (R. L.).

als Lichtquelle (vgl. Fig. 5). Dagegen konnte auf diesen kinematographischen Aufnahmen das ganze Schicksal einer Rauchwolke, manchmal vom Draht bis zur Wand, und die zeitlichen Änderungen der Rauchgeschwindigkeit verfolgt werden. Um bestimmte Teile einer Rauchwolke auf den Bildern wiedererkennen zu können, wurde kein kontinuierlicher, sondern ein durch eine einfache Hilfsvorrichtung erzeugter unterbrochener Rauchstrom verwendet. Als Material des Rauches wurde teils Zigarrenrauch, teils Rauch von P.O. verwendet. Die Größe der einzelnen Rauchteilchen lag zwischen 5·10⁻⁵ und 1·10⁻⁴ cm. Als Stromquelle diente bei den Versuchen hochtransformierter Wechselstrom mit einem rotierenden Gleichrichter, so wie er in den älteren technischen Anlagen vielfach Verwendung für die EGR. findet. Da keine besondere Vorrichtung zum Ausgleich des Stromes benutzt wurde, ist dieser ein zerhackter Gleichstrom. und die im folgenden angegebenen Stromstärken stellen einen gewissen, nicht genau definierten Mittelwert dar. Der Sprühdraht war 69 cm lang und 0,6 mm dick.

Um das Endergebnis vorwegzunehmen: Die gemessenen Geschwindigkeiten der Rauchteilchen sind im Durchschnitt 5—10 mal so groß wie in Teil I für Teilchen gleicher Größe aus ihrer Maximalladung im Felde der Coronaentladung durch rein elektrische Kräfte berechnet worden ist (vgl. speziell die auf S. 611 nochmals abgedruckte Tab. 2). Es ist daher kein Zweifel, daß für Teilchen von 1·10⁻⁴ cm und darunter die Fortbewegung durch den elektrischen Wind ausschlaggebend für die Bewegung der Teilchen in der EGR.-Kammer ist. Auf weitere Folgerungen und auf die Verhältnisse bei sehr großen Staubdichten kommen wir in §§ 7 und 8 zurück.

Allerdings ist die Geschwindigkeit der Rauchteilchen an einer bestimmten Stelle in der Kammer nicht stets dieselbe, sogar das Vorzeichen der Richtung wechselt bisweilen. Im allgemeinen läßt sich ein ursächlicher Zusammenhang der Rauchbewegung mit den Glimmpunkten am Draht feststellen,

Diese Zahlen sind "äquivalente" Radien, definiert und gemessen wie in EGR. I, S. 889 ff.

deren Lage ebenfalls bisweilen wechselt, wie in § 3, S. 590ff. angegeben ist. Betrachten wir zunächst den Fall, daß die Öffnung des Glasrohres ein wenig unterhalb eines gut ausgebildeten Glimmpunktes in etwa 5 cm Abstand vom Draht eingestellt wird: die Aufnahmen der austretenden Rauchwölkchen zeigen im allgemeinen, daß sich diese rasch vom Draht zur Wand bewegen. Bei einem Strom von 28.10-6 Amp., der von dem 69 cm langen Draht zur Wand floß (das bedeutet 1-1,4.10-6 Amp. pro Glimmpunkt, vgl. Tab. 4, S. 608). betrugen die gemessenen Geschwindigkeiten im Durchschnitt 20-30 cm/sec, die Einzelwerte schwankten zwischen 10 und Eine deutliche Abnahme der Geschwindigkeit 50 cm/sec. bei Annäherung bis auf 1 cm an die Wand konnte nicht festgestellt werden; die Schwankungen der Windgeschwindigkeiten sind offenbar größer als die geringe Geschwindigkeitsabnahme zwischen Draht und Wand (vgl. § 3, Fig. 9). Über die Vorgänge innerhalb des letzten Zentimeters geben unsere Messungen keinen Aufschluß. Bisweilen blieb die Rauchwolke von einem zum folgenden oder sogar bis zum übernächsten Bild, d. h. während 1/26 bzw. 1/13 Sek., anscheinend am gleichen Platze (d. h. ihre Geschwindigkeit war unter 1,5 cm/sec), bisweilen, allerdings selten, zeigten die Wölkchen Bewegung zum Draht, wobei Geschwindigkeiten von 7 bis 15 cm/sec festgestellt werden konnten, bisweilen zeigten sogar zwei aufeinander folgende Bilder entgegengesetzt gerichtete Geschwindigkeiten der Rauchteilchen. Es konnte nicht sicher nachgewiesen werden, ist aber nach den im allgemeinen gewonnenen Erfahrungen anzunehmen, daß jener Wechsel der Geschwindigkeiten einem Wechsel des Glimmpunktes entspricht. Wurde nämlich die Öffnung des Glasrohres hinter dem Draht, von einem Glimmpunkt aus betrachtet, aufgestellt, so waren die Geschwindigkeiten des Rauches fast stets von der Wand zum Draht gerichtet, entsprechend dem in Fig. 10 gezeichneten Bild bei einem Glimmpunkt, wobei wieder Rauchgeschwindigkeiten von 20-30 cm/sec (bei gleichem Strom wie oben) gemessen wurden, und wenn die Rohröffnung einige Zentimeter ober- oder unterhalb eines Glimmpunktes, aber zwischen diesem und der Wand, befestigt wurde, war die Bewegung der Rauchwölkchen zwar im allgemeinen zur Wand

gerichtet, aber ihre Geschwindigkeit war merklich kleiner, durchschnittlich vielleicht halb so groß wie im erst beschriebenen Fall, wo der Rauch zwischen Glimmpunkt und Wand war. Ändert sich also die Stärke¹) oder Lage des Glimmpunktes während der Aufnahmen, so ist eine entsprechende Änderung der Rauchgeschwindigkeit die notwendige Folge, und sie muß sogar ihr Vorzeichen ändern, wenn der Glimmpunkt zufällig auf die andere Seite des Drahtes springt; doch kann die plötzliche Bewegung zum Draht auch dadurch entstehen, daß der bisher wirksame Glimmpunkt nur einen Augenblick aussetzt und der "Sog" eines benachbarten Glimmpunktes überwiegt.²)

t

t

t

d

t

-

r

e

-

d

r

n

S

e

r

t-

r

f-

ts 0

ie

e

er

3-

d

Einige Beispiele mögen das Gesagte erläutern:

Film X vom 25. 2. 1930. 26 Bilder in 1 Sek. Strom 28·10⁻⁶ Amp., Drahtlänge 69 cm, Abstand von der Wand 14,2 cm, P₂O₅-Rauch. Rohr für den Rauch in 5 cm Abstand vom Draht, Rohrende 1 cm unterhalb eines gut ausgebildeten Glimmpunktes.

v= Rauchgeschwindigkeit³) in cm/sec., a= Abstand vom Draht in Zentimeter.

1.
$$v = 12.5$$
, 38, 38, 38, 48 also 7,5 cm in $^{5}/_{26}$ Sek. $a = 5.5$ 13 $\bar{v} = 37.5$ cm/sec.

2.
$$v = 20, 22, 31,5, 24, 33,5$$
 also 5,5 cm in $\frac{5}{26}$ Sek. $a = 5,5$ 11 $\bar{v} = 27,5$ cm/sec.

3.
$$v = -11.5, -7.7, +38.5, 29, 29$$
 5.1 cm in $^{5}/_{26}$ Sek. 4.4 9.5 $\bar{v} = 26.6$ cm/sec.

In Bild I und II von Fig. 11 ist je ein Stück dieses Filmstreifens reproduziert. Der mittlere weiße, längliche Fleck ist der Draht, die ovalen Flecke rechts und links sind Reflexe an den Seitenwänden, zwischen dem Fleck links und

1) Diesbezüglich vgl. Tabb. 4 und 5, S. 608/609.

 Negatives Vorzeichen bedeutet Bewegung zum Draht; wenn kein Vorzeichen angegeben ist, ist die Bewegung vom Draht zur Wand gerichtet.

²⁾ Für die zeitweilige Geschwindigkeit Null der Rauchteilchen genügt das plötzliche Aussetzen des Glimmpunktes, z. B. infolge der zu geringen Stromstärke des abgehackten gleichgerichteten Stromes.



Fig. 11. Kinoaufnahmen von Rauchwölkehen in der Koronaentladung zwischen negativ geladenem Draht und geerdeter Wand

li

3

88

m

aı

lie

Abstand D-W: 13 cm. — Zeitfolge der Bilder $^{1}/_{28}$ Sek. Die oberste Aufnahme jedes Filmstreifens ist zeitlich die erste.

dem Draht befindet sich die Rauchwolke, die aus dem durch einen kleinen weißen Strich erkennbaren Ende des "Rauchrohres" R ausgetreten ist. Der mit R bezeichnete Pfeil unter den einzelnen Bildern weist auf das Rauchrohr hin. 1 mm Abstand auf den einzelnen Aufnahmen entspricht 12 mm in der Kammer, die Zeit zwischen zwei Aufnahmen ist $^{1}/_{96}$ Sek.

In Bild III von Fig. 11 ist ein Stück von Film IX reproduziert. Rauchrohr in 10 cm Abstand vom Draht, 4 cm von der Wand, Rohrende 4 cm unter einem Glimmpunkt. Stromstärke usw. wie oben. Die Geschwindigkeit der Wölkchen auf dem Bilde beträgt etwa $\bar{v} = 35$ cm/sec.

§ 6. Gegenseitige Beeinflussung verschiedener Glimmpunkte und Stromverhältnisse

Weitere Untersuchungen der Verhältnisse in einer EGR.-Kammer mit Drähten verschiedener Art und Länge haben gelehrt, daß die Glimmpunkte bzw. die von den einzelnen Glimmpunkten ausgehenden Windströme sich gegenseitig beeinflussen, so daß ihre hydrodynamischen Wirkungen aufeinander die Lage der Glimmpunkte am Draht bestimmen. Statistische Untersuchungen an etwa 50 Drähten von verschiedenem Durchmesser zeigten, daß nie zwei Glimmpunkte einander gegenüber auf beiden Seiten des Drahtes liegen und daß aufeinander nicht allzu dicht folgende Glimmpunkte im allgemeinen nicht untereinander liegen, sondern um größere Winkel längs des Drahtes gegeneinander versetzt sind, also stets so, daß der von einem Glimmpunkt ausgehende EW. die von dem anderen angesaugte Luftströmung (den "Sog") möglichst wenig stört.

Des weiteren zeigte sich mittels der bereits oben benutzten Räucherkerzen (vgl. § 4), daß die Rückströmung eines Glimmpunktes sich nur dann über eine Strecke von etwa 30 cm oberhalb und unterhalb des Glimmpunktes erstreckt (vgl. Fig. 10), wenn sich in diesem Abstande kein anderer Glimmpunkt befindet; dieses Stromgebiet schrumpft aber zusammen, wenn sich ein zweiter Glimmpunkt in einigen Zentimetern Abstand und um 180° relativ zur Drahtachse versetzt, ausbildet: bei 10 cm Abstand der zwei Glimmpunkte z. B. liegt die Rückströmung des unteren nur noch 10 cm über dem

Glimmpunkt und fällt, wenigstens in der radialen axialen Schnittebene, mit dem Sog des oberen Glimmpunktes zusammen.

Ferner wurden zahlreiche Versuche zur Beantwortung der Frage angestellt, wie sich der von einem längeren Draht zur Zylinderwand einer Kammer fließende Strom auf die einzelnen Glimmpunkte verteilt. Lange glatte Drähte wurden mit steigenden Stromstärken belastet und die Glimmpunkte gezählt. Die Gesamtstromstärke, dividiert durch die Zahl der Glimmpunkte, gibt ein Maß für die Stromstärke pro Glimmpunkt, allerdings nur ein angenähertes Maß, da die Glimmpunkte verschieden hell und verschieden "stark" sind. Es zeigte sich, daß mit steigender Gesamtstromstärke die Stromstärke pro Glimmpunkt nur langsam ansteigt, weil sich neue Glimmpunkte bilden. Z. B. stieg bei einem gebrauchten. etwas angerosteten Eisendraht von 0,6 mm Durchmesser und 18 cm Länge bei Steigerung des Gesamtstroms auf das Vierzigfache, der Strom pro Glimmpunkt nur auf das Dreifache. Die folgende Tab. 4 gibt die Stromstärke pro Glimmpunkt in Abhängigkeit von der Gesamtstromstärke bei dem erwähnten Eisendraht. Andere Drähte von anderen Durchmessern und aus anderem Material lieferten ähnliche Ergebnisse.

Tabelle 4
Stromstärke und Glimmpunktzahl bei einem Eisendraht von 18cm Länge und 0,6 mm Durchmesser

Gesamt- strom J	Strom pro Meter	Glimmpunkt- zahl N	J/N Strom pro Glimmpunkt	Strom pro qm, falls 6 Drähte pro m
1 · 10-6 Amp.	5,5·10 ⁻⁶ Amp.	1	1.10-6 Amp.	0,033 · 10 ⁻³ Amp.
2	11	2	1	0,066
2 2,5	13,7	2	1,2	0,082
4,5	24,7	4	1,1	0,150
4,5 5	27,5	5	1	0,163
11	61	8	1,4	0,36
15	82	10	1,5	0,50
24 35	132	10	2,4	0,80
35	181	13	2,7	1,17
55	300	13) plus	(4,2)	1,8
100	550	26 Glimmhaut		5,5

In der letzten Reihe ist (zum Vergleich mit der nächsten Tab. 5) Strom pro Quadratmeter eingetragen unter der Annahme, daß auf einer Strecke von 1 m 6 Drähte nebeneinander angebracht werden.

Bei dem untersuchten Draht trat bei 55.10-6 Amp. Gesamtstrom bereits eine Glimmhaut auf, die einzelne Stellen des Drahtes bedeckte und die sich mit weiter gesteigerter Stromstärke weiter ausbreitete, so daß es scheint, daß rund 4.10⁻⁶ Amp. die höchste an einem glatten Draht erzielbare Stromstärke pro Glimmpunkt ist. An Drähten, die mit Spitzen versehen sind oder bei denen auf andere Weise einzelne Stellen absichtlich bevorzugt werden, lassen sich natürlich bedeutend höhere Stromstärken pro Glimmpunkt erzielen. So gelang es z. B. mit einem einzigen Glimmpunkt - indem der Draht durch ein an einer Stelle durchlochtes Glasrohr bedeckt war - einen Strom von 35.10-6 Amp. zu erreichen, wobei die Geschwindigkeit des EW. auf etwa 3 m/sec anwuchs; der Wind war zugleich durch das als Anode dienende Drahtnetz hindurch grob fühlbar und konnte noch in 40 cm Abstand hinter dem Drahtnetz nachgewiesen werden. Ferner ließen sich z. B. an einem Stacheldraht mit unsern Mitteln ohne weiteres Ströme bis etwa 80 · 10⁻⁶ Amp. pro Stachelspitze erzielen.

Auch die in EGR. I S. 864 und 869 genannten, vielfach als Sprühelektroden benutzten scharfkantigen und mit scharfen Ecken versehenen, netzartig angeordneten Bänder erlauben größere Ströme pro Glimmpunkt zu erzeugen als glatte Drähte. Z. B. erhielten wir zwischen zwei solchen Netzen von $0.21 \cdot 0.43 = 0.09$ qm in 6 cm Abstand voneinander folgende Werte für Spannung V, Strom J und Glimmpunktzahl:

Tabelle 5 Stromstärke und Glimmpunktzahl bei zwei Netzen aus scharfkantigen Metallbändern

V in Volt	J	Strom pro qm	Glimm- punkt- zahl	Strom pro Glimmpunkt	Zahl der Glimm- punkte pro qm	
10500 12.10-6Amr		0,13·10-8Amp.	16	0.75 · 10 -6 Amp.	180	
11700	29,5	0,32	22	1,3	200	
13000	50	0,55	(35)	(1,4)	(390)	
15150	100	1,11	34	2,8	390	
16500	150	1,56	43	3,6	455	
18000	200	2,2	41	4,8	450	
21500	400	4,4	55	7,3	610	
22800	500	5,5	60	8,5	640	
23800	600	6,6	65	9,2	720	

Annalen der Physik. 5. Folge. 6.

ıf

1-

e

0

ie

d.

ie

ch

n.

ıd

g-

ie

b-

en

nd

ge

qm.

rähte n

SAmp.

ten Ander In der Praxis werden etwa $^1/_3$ —2 mA pro Quadratmeter Netz, doppelseitig gerechnet, verwendet, so daß die Stromstärke pro Glimmpunkt etwa $1,2-5\cdot 10^{-6}$ Amp., also ähnlich wie bei glatten Drähten ist.¹) Die Stromstärke hängt in hohem Maße von der Gas- und Staubbeschaffenheit und dem Reinheitsgrade der Elektroden ab; unter Umständen läßt sich praktisch selbst die angegebene untere Grenze von $^1/_3$ mA pro qm Netz nicht erreichen.

Teilchen

radiu

e cm

1.10

3.10

3.10-

1.10-

§ 7. Vergleich der wirklichen und der "rein elektrischen Geschwindigkeit" der Schwebeteilchen in einer EGR.-Kammer

Bei den im §5 beschriebenen Versuchen flossen 28·10⁻⁶ Amp. von einem 69 cm langen Draht zur Wand der E.G.R.-Kammer, das bedeutet 41·10⁻⁶ Amp. pro Meter Draht und etwa 1 bis 1,4.10⁻⁶ Amp. pro Glimmpunkt. In der Praxis werden die Drähte mit etwa 100-400·10-6 Amp. pro Meter Draht belastet, d. h. mit 2-10mal so viel Strom als bei unseren obigen Versuchen. Nach Tab. 4 fließen durchschnittlich bei solchen Strömen 2-4.10-6 Amp. durch den einzelnen Glimmpunkt. Da nach den Messungen an einem einzelnen Glimmpunkt (vgl. Tab. 3, S. 597) jedenfalls in dem hier betrachteten Strombereich die Geschwindigkeit des EW. annähernd mit der Wurzel aus der Stromstärke ansteigt, sind die von uns gefundenen mittleren Geschwindigkeiten der Rauchteilchen von 20-30 cm/sec noch mit 1,2 bis 2 zu multiplizieren, wenn man die Geschwindigkeit der Schwebeteilchen von 1·10⁻⁴ cm Größe und darunter wissen will, die sie unter den genannten Bedingungen in einer E.G.R.-Kammer erhalten.2)

Diese Zahlen sind mit den Geschwindigkeitswerten zu vergleichen, die wir in Teil I auf Grund unserer Messungen und Berechnungen als Folge der rein elektrischen Feldkraft der Koronaentladung auf die aufgeladenen Teilchen gefunden haben. Der Übersichtlichkeit halber werde hier nochmals unsere dortige Tab. 2 abgedruckt.

¹⁾ Lit. vgl. EGR. I, § 1, ferner von neueren Arbeiten z. B. H. Froitzheim, Hochofenausschuß Bericht 74 des V. D. Eisenhüttenleute, 1926; R. Durrer, Stahl und Eisen. 1927. Nr. 46; H. Heinrich, Ztschr. V. D. Ing. Nr. 7 vom 15. Febr. 1930; R. Strigel, Siemens-Ztschr. 1930, Heft 4/5.

²⁾ Übrigens sind diese kinematographisch gemessenen Werte nicht wesentlich kleiner als die in § 3 für einen einzelnen Glimmpunkt auf ganz andere Weise gemessenen Werte (80 cm/sec bei Strömen von

Tabelle 2

Teil- chen- radius	Maximalladungszahl		Mittlere Ge- schwindig- keit 7		Abscheidezeit T in Sekunden				
	$ \begin{array}{c c} n_m & n_g \text{ für} \\ \text{für } x = 2 & f/\epsilon = 5 \cdot 10^8 \\ \text{und für} & \text{nnd für} \end{array} $				$f\ddot{\mathbf{u}}\mathbf{r} \ x = r_0$		$\mathbf{f}\mathbf{\ddot{u}r} \ x = 5 \ \mathbf{cm}$		
			$f/\varepsilon = 5 \cdot 10^{\circ}$ und für	A SAA		und		und	
			$y = 10^{-2}$	X = 0 cm/sec	X = 10 cm/sec	$i = 3.10^{3}$	i=1,5·104	$i = 3.10^{3}$	i=1,5·10
	2,1 • 104			15	59	1,0	0,27	0,8	0,2
10-4	1,9.103			4,5	18	3,2	0,9 2,7	2,6	0,4
10-4		420	207	1,5	5,9	10	2,7	8,0	2,0
3.10 ⁻⁵		(38)	59 19	1,4 1,35	2,8 2,7	10 10.7	6	8,4	4,2 4,4

Die Tabelle gibt bei kugeligen Teilchen von 1·10-4 cm und darunter für die durch direkte elektrische Kräfte erzeugten Geschwindigkeiten Werte zwischen 1,5 und 5,9 cm/sec; denen gegenüber sind unsere unmittelbar in einer EGR.-Kammer wirklich gemessenen mittleren Geschwindigkeiten von 20 bis 30 cm/sec und a fortiori die für die in der Praxis gebrauchten größeren Stromstärken umgerechneten Werte so viel größer, daß man unbedenklich sagen kann: bei diesen mittleren und kleinen Teilchen kommt die unmittelbare elektrische Triebkraft des Feldes der Koronaentladung gegenüber der Wirkung des elektrischen Windes überhaupt nicht in Betracht, solange nicht sehr große Staubmengen sehr kleiner Teilchen vorhanden sind (vgl. § 8). Bei Teilchen von 3·10⁻⁴ cm sind die "rein elektrischen" Geschwindigkeiten auch nur 4,5-18 cm/sec, also immer noch merklich kleiner als die allein durch den elektrischen Wind erzeugten Geschwindigkeiten 1), und erst für die großen Teilchen von 1·10-3 cm werden

 $^{5\}cdot 10^{-6}$ Amp. in 60 mm Abstand vom Draht, also ~ 35 cm/sec bei $1\cdot 10^{-6}$ Amp.). Wir können daher auch die bei unseren Versuchen mit einem Glimmpunkt gefundene Proportionalität der Windgeschwindigkeit mit der Wurzel aus der Stromstärke auf die Verhältnisse in der wirklichen EGR.-Kammer übertragen, zumal es sich nur um größenordnungsmäßige Berechnungen handelt.

¹⁾ Die von uns an den kleinen Teilehen in der EGR.-Kammer tatsächlich gemessenen Werte sind offenbar die Geschwindigkeiten des elektrischen Windes; erst bei größeren Teilehen, die eine "merkliche rein elektrische" Geschwindigkeit besitzen, ist zu erwarten, daß die wirklichen Geschwindigkeiten in der EGR.-Kammer infolge Überlagerung der beiden Geschwindigkeitswerte merklich größer als die von uns an den kleinen Teilehen gemessenen Werte sind.

die rein elektrischen Geschwindigkeiten von gleicher Größe. Somit wird der Habersche Gesichtspunkt vollkommen bestätigt.

Es bleibt noch die Frage zu beantworten, warum trotz dieser großen Geschwindigkeit der Staubteilchen häufig Verweilzeiten von 3 Sek., besonders bei großen Staubmengen, in den EGR.-Kammern erforderlich, ja bei "Feinreinigung" nicht ausreichend sind 1) (vgl. Tab. 2 und EGR. I S. 893/95).

Der Grund dafür ist wohl vor allem der, daß größere Staubmengen einen Teil der Ionen abfangen und dadurch die elektrischen Verhältnisse im Niederschlagsraum abändern hierauf gehen wir sogleich näher ein (\$ 8). Außerdem ist zu bedenken, daß nach unseren in der EGR.-Kammer ausgeführten Messungen im Anfang dieses Paragraphen, die angegebenen Geschwindigkeiten nur den Teilchen zukommen, die sich in einem Ionen- und Windstrahl eines der Glimmpunkte befinden; viele Teilchen werden einen beträchtlichen Weg in der Kammer zurücklegen müssen, ehe sie in einen solchen Ionenstrahl gelangen. Allerdings ist die hydrodynamische Wirkung des EW. behilflich, die Schwebeteilchen in den wirksamen Bereich eines Glimmpunktes zu ziehen, da auf der Rückseite von jedem Glimmpunkte, d. h. auf der dem Glimmpunkte abgekehrten Seite des Drahtes, ein beträchtlicher Windzug auf den Draht und den Glimmpunkt zu besteht (vgl. Fig. 10). Dadurch unterstützt der EW. zugleich die Aufladung der Teilchen, da die in den Ionenstrahl selbst gelangenden Teilchen rasch aufgeladen werden, wie wir in Teil I gesehen haben. Diese elektrische Aufladung ist wiederum nicht nur für die Fortbewegung vom Draht zur Wand nützlich, wenigstens für die größeren Teilchen, sondern für die schließliche Abscheidung unbedingt erforderlich. Der EW. kann die Teilchen nur bis in die Nähe der Wand befördern, hier würden die Teilchen unbedingt gebremst oder abgebogen werden wie die Windströmungen selbst, wie wir in § 4 sahen - wenn sie nicht durch die elektrostatischen Kräfte von der Wandelektrode angezogen und festgehalten würden. Und daß dies vermutlich nicht bei allen bis in die Nähe der Wand gebrachten Teilchen der Fall sein wird, ist

¹⁾ Vgl. z. B. H. Rohmann, Allgem. Forst- u. Jagdzeitung 100 S. 317. 1924 (Phys. Ber. 5. S. 1656. 1924); R. Durrer, "Stahl und Eisen", 1927 Nr. 46 (Elektrische Reinigung von Gichtgasen).

wohl ein weiterer Grund für die relativ zu den großen Geschwindigkeiten der Teilchen große Abscheidezeit.¹)

Hier zeigt sich übrigens eine auffallende und bemerkenswerte Analogie zur Elektrolyse, auf die wiederum F. Haber gesprächsweise aufmerksam gemacht hat. Die elektrolytische Abscheidung von Metallen aus Lösungen wird bekanntlich außerordentlich beschleunigt und man erhält die sogenannte Schnellelektrolyse, wenn man die Lösung stark umrührt. Dies Umrühren bringt die Ionen rasch in die Nähe der Wand — gerade wie der EW. die Schwebeteilchen —, die letzten Millimeter überwindet aber in beiden Fällen die elektrostatische Anziehung zwischen Wand und geladenen Teilchen.

§ 8. Einfluß großer Staubmengen auf den EW.

Schließlich müssen wir noch die wichtige Frage behandeln, welchen Einfluß es auf den EW. und auf die Fortbewegung der Staubteilchen hat, wenn diese festen oder flüssigen Teilchen in größerer Menge vorhanden sind und evtl. einen beträchtlichen Teil des Stromes übernehmen. Die Beantwortung dieser Frage wird uns zugleich lehren, warum die kleinsten Teilchen besonders schwer quantitativ niedergeschlagen werden können, so daß die "Feinreinigung" größere Verweilzeiten der zu entstaubenden Gase in den EGR.-Kammern erfordert.

Daß große Staubmengen die elektrische Entstaubung erheblich erschweren, ist in der Praxis der EGR. wohl bekannt.²) Wenn die Staubmengen der in eine EGR.-Kammer eintretenden-Gase langsam ansteigen, beobachtet man meist ein gleichzeitiges Absinken der Stromstärke, und es ist klar, daß dadurch die Niederschlagung des Staubes erschwert wird, da gleichzeitig die Geschwindigkeit des EW. sinkt. Wenn nämlich ein größerer Teil der Gasionen vom Staub abgefangen wird, so steigt infolge der viel geringeren elektrischen Beweglichkeit der Staub-

¹⁾ Dieser Umstand macht sich besonders bei kleinen Teilchen geltend, da sie (vgl. Tab. 2) nur eine kleine "rein elektrische" Geschwindigkeit erhalten, die häufig nicht ausreichen wird, sie den letzten Bruchteil des Weges genügend schnell durchlaufen zu lassen.

²⁾ Vgl. z. B. H. Rohmann, a. a. O.

teilchen gegenüber der der Ionen die Raumladung, und diese erniedrigt die Feldstärke, wenigstens in der Nähe des Sprühdrahtes, und verringert dessen Wirksamkeit und die Stromstärke¹), im gleichen Sinne wirkt die Verkrustung des (negativ geladenen) Sprühdrahtes, die wohl auf positiver Aufladung der Staubteilchen beruht.

Wie groß ist nun der Anteil des von den Staubteilchen übernommenen Stromes und wie ist dessen Wirkung auf die Gasreinigung?

Es sei S die Staubmenge in Gramm pro Kubikzentimeter; die Luft und die in ihr schwebenden Staubteilchen mögen mit der Geschwindigkeit u cm/sec durch die zylindrische EGR.-Kammer von l cm Länge und q qcm Querschnitt strömen, ϱ sei der Radius der kugelförmigen Staubteilchen, d ihre Dichte und $n \cdot \varepsilon$ die mittlere Ladung der einzelnen Teilchen; dann transportiert der Staub, falls er quantitativ zur Wand getrieben wird, pro Meter Draht einen Strom in Amp.

$$i = \frac{-q \cdot u \cdot 10^3}{l} \cdot \frac{S}{^{4}/_{3} \pi \, \varrho^3 \, d} \cdot \frac{n \, s}{3 \cdot 10^9} \, .$$

Da die maximale Ladung eines Teilchens nach den Rechnungen in Teil I proportional ρ bzw. ρ^2 wächst, werden die größten i-Werte bei kleinen Werten von o auftreten, andererseits nimmt die Staubdichte mit abnehmender Teilchengröße naturgemäß ab. Für $S = 10 \text{ g/cbm} = 10^{-5} \text{ g/ccm}$, $u = 100 \text{ cm/sec}, l = 100 \text{ cm}, d = 2, q = 15^2 \cdot \pi, \varrho = 10^{-4} \text{ cm},$ n = 400, $\varepsilon = 4.8 \cdot 10^{-10}$ ergibt sich $i \sim 5 \cdot 10^{-6}$ Amp. pro Meter, also höchstens 5 Proz. des Gesamtstromes, wenn (vgl. S. 610) mit 100-400 · 10-6 Amp. gearbeitet wird. Wäre bei einem zehnmal kleineren Teilchenradius die Staubdichte die gleiche und würde auch diese Staubmenge bei gleichen Dimensionen der EGR.-Kammer quantitativ niedergeschlagen, so müßte diese Staubmenge, da bei $\rho = 10^{-5}$ die Maximalladung n = 19 ist (vgl. Tab. 2), einen Strom $i \sim 300 \cdot 10^{-6}$ Amp. transportieren; doch ist bei so feinem Staub eine Menge von 10 g/cbm er-

Wobei die angelegte Spannung als konstant vorausgesetzt wird. — Auch hier zeigt sich eine Analogie zur Elektrolyse: der geladene Staub bewirkt eine Art Gegenpolarisation.

Was ist als Folge hiervon für den elektrischen Wind

1) Nach neuen, noch nicht publizierten Versuchen von F. Haber und H. W. Thomson ist die obere Grenze der Staubdichte bei kleinen Teilchen durch deren Zusammenflockung zu größeren Teilchen bedingt, ein Vorgang, der der Koagulation von Kolloidteilchen in Flüssigkeiten analog ist; nach Smoluchowski (Phys. Ztschr. 17. S. 593. 1916) tritt diese bei einem gewissen Minimalabstand der Teilchen — der Wirkungssphäre — ein, die merklich größer als der doppelte Teilchenradius ist. Haber und Thomson erhalten z. B. durch Verbrennung von dünnem Mg-Draht einen sehr feinteiligen, dichten MgO-Staub von 5—10 g/cbm. Bei wesentlich größerer Staubdichte koagulieren die kleinen Teilchen in 3—4 Minuten zu größeren Komplexen. Die Größe der Teilchen wurde in vier Klassen eingeteilt, deren "äquivalenter" Radius (nach Stokes-Cunningham aus der Fallgeschwindigkeit berechnet, vgl. z. B. EGR. I)

war. Kleinere Teilchen waren so selten, daß sie nicht berücksichtigt zu werden brauchen. Der untersuchte Staub verteilte sich folgendermaßen auf die vier Klassen:

Klasse	Viele kleine Teilchen %	Viele große Teilchen %	Mittel %
I	10	30	20
II	30	40	35
III	45	20	33
IV	15	10	12

Im Mittel waren $1,25\cdot 10^6$ Teilchen pro Kubikzentimeter mit einer Gesamtoberfläche von 0,44 qcm.

Man sieht aus diesem Beispiel, daß für Teilchen von $5-10\cdot 10^{-5}$ cm Radius $10 \text{ g/cbm} = 10^{-5} \text{ g/ccm}$ bereits die obere Grenze ist.

und für die Geschwindigkeit der Staubteilchen zu erwarten? Zunächst: die Natur der Entladung wird dadurch nicht geändert, daß der Staub den Strom zur Wand trägt, denn eine negative Korona kommt nur1) durch einzelne Glimmpunkte, also einzelne Ionenströme zustande, und diese bewirken notwendig einzelne Windströme. Auch wenn der Staub im Endresultat den gesamten Strom trägt, kann in der Nähe des Ausströmers nur ein Bruchteil der Gasionen vom Staub abgefangen werden, einmal weil eine gewisse Zeit bis zur maximalen Aufladung der Staubteilchen vergeht (vgl. EGR. I), sodann weil die Ionenstrahlen, die sich ja von den Glimmpunkten aus kegelförmig ausbreiten, in der Nähe der Ausströmer den geringsten Querschnitt, also die größte Dichte besitzen²), während der Staub in erster Annäherung als gleichmäßig über den gesamten Querschnitt verteilt anzusehen ist. Also müssen die einzelnen Ionenstrahlen und Windströme auch bei viel Staub wenigstens in der Nähe der Ausströmerelektrode entstehen: und wegen der Trägheit der Luftströmung bleiben sie über eine beträchtliche Strecke erhalten. Denn der von den schnell bewegten Ionen erzeugte EW. kommt offenbar nicht plötzlich zur Ruhe, wenn die Ionen daraus entfernt, etwa von den Staubteilchen übernommen werden; vielmehr strömt das bewegte Gas vermöge der Trägheit weiter und verliert erst in größerem Abstande von der Stelle der Entionisierung infolge der Reibung seine gerichtete Bewegung.

So konnte z. B. mit einem Alkoholflämmchen, dessen Beeinflussung durch Windströmungen auch zum Abschätzen der Stärke des EW. mit Erfolg verwendet wurde, der EW. noch in 40 cm Entfernung hinter dem zylindrischen Anodendrahtnetz einer EGR.-Kammer, das die Ionen abfing, nachgewiesen werden. Ferner wurden einige mehr orientierende Versuche derart ausgeführt, daß ein Windmesser in festem Abstand von einem Glimmpunkt aufgestellt, ein verschiebliches Drahtnetz zwischen

Außer bei sehr dünnen und sehr reinen Drähten, die für die praktisch-technischen Verhältnisse nicht in Betracht kommen (vgl. S. 586 sowie EGR. I, § 2).

²⁾ Dies gilt in verstärktem Maße bei zylindrischen Kammern, da sich ja die Oberfläche, durch die die gleiche Elektrizitätsmenge hindurchtritt, proportional dem Abstand von der Achse vergrößert. Hieraus wäre zu schließen, daß für besonders dichten und feinteiligen Staub zylindrische Kammern den Kammern mit rechteckigem Querschnitt überlegen sein sollten.

beiden angeordnet und die Windstärke bei konstant gehaltener Stromstärke untersucht wurde. Es zeigte sich, daß ein bedeutender Bruchteil des Windes am Windmesser erhalten bleibt, wenn man das Drahtnetz nicht dicht vor dem Windmesser, sondern mitten zwischen Glimmpunkt und Windmesser brachte, ja es dem Glimmpunkte bis auf ½ seine Abstandes vom Windmesser näherte. Ähnlich haben auch Obermayer und Pichler (vgl. Anfang von § 2) erhebliche Windgeschwindigkeiten hinter einem Drahtnetz gemessen, das den von einer negativen Spitze kommenden Strom abfing.

Infolge dieser Trägheit des Windes ist daher das teilweise Wegfangen der Ionen durch den Staub für die Windverhältnisse in der Nähe der Ausströmer nicht von wesentlicher Bedeutung.

Eine experimentelle Untersuchung der Verhältnisse bei großen Staubmengen ist bisher nicht in so überzeugender und unmittelbarer Weise gelungen wie im Fall geringerer Staubmengen. wo wir ja direkt die Bewegung der Teilchen bzw. der Wölkchen photographisch aufnehmen konnten. Immerhin ließ sich auch bei größeren Staubmengen, die das untersuchte Gefäß undurchsichtig machten, zeigen, daß trotz dieser Staubmengen von dem Draht scharf gerichtete Windströme ausgingen. Dazu wurde das in Fig. 3 abgebildete, mit einem Glasdeckel verschlossene Rohr so aufgestellt, daß man durch die Glasplatte längs der Achse des Rohres in dieses hineinsehen konnte. Nachdem dichter Zigarren- oder anderer Rauch in das Gefäß geleitet und eine Zeitlang gewartet worden war, bis sich die beim Einleiten entstehenden Wirbel ausgeglichen und die Rauchwolken beruhigt hatten, zeigte sich beim Einschalten des Stromes bei geeigneter Beleuchtung, daß von der Achse des Rohres in ziemlich scharf begrenzten, einzelnen Strahlen Windstöße vom Draht sich in Richtung auf die Wand fortpflanzten und den den Draht umgebenden Teil des Rohres bis etwa auf ein Drittel oder die Hälfte des Rohrradius von Staub momentan befreiten.1)

Hat also der Staub in gewissem Abstand vom Ausströmer den gesamten Strom übernommen, so wird er auch dann noch durch die von den einzelnen Glimmpunkten herrührenden

¹⁾ Übrigens wurde sowohl bei den eben beschriebenen Versuchen als bei Untersuchungen in der großen EGR.-Kammer (§ 3 und § 5) deutlich und regelmäßig festgestellt, daß beim Einlassen größerer Rauchmengen in diese Gefäße bzw. Kammern bei konstanter Klemmenspannung die Stromstärke sofort herunterging.

Windstrahlen wegen deren Trägheit zur Wand hingetrieben. Ein weiterer Umstand erhöht seine aus dem Stokesschen Gesetz berechenbare "rein elektrische", relativ kleine Geschwindigkeit (die in EGR. I ausführlich untersucht und in Tab. 2 für die verschiedenen Größenklassen zusammengestellt ist): nämlich die Mitnahme der Luft durch den bewegten Staub, d. h. der durch ihn erzeugte EW. Bei der Berechnung nach Stokes (EGR. I, § 6) ist die umgebende Luft als ruhend vorausgesetzt, und bei unseren diesbezüglichen Messungen in dem Ehrenhaft-Millikan-Kondensator (§ 5) wurde besonders darauf geachtet, daß keine Luftströmungen in der Versuchskammer entstehen. In den technisch benutzten EGR.-Anlagen aber können Luftströmungen entstehen (vgl. § 2, S. 586ff.), der geladene Staub übt bei seiner Bewegung auf die umgebende Luft eine Kraft aus, die die Luft in Bewegung setzt, und es ist klar, daß die Geschwindigkeit der Staubteilchen gegen die Gefäßwand größer ist, wenn die Luft, in der sich die Teilchen bewegen, mitströmt, als wenn sie ruhen. Wenn nur geladener Staub sich in der X-Richtung bewegt, so hat die von ihm auf ein Volumenelement ausgeübte Kraft den Wert 1)

$$f \cdot X \cdot dx \, dy \, dz = \frac{j}{u} \cdot dx,$$

wo f die elektrische Raumdichte, X die elektrische Feldstärke in der X-Richtung, j den durch $dy \cdot dz$ fließenden Strom und u die Beweglichkeit der Stromträger, also in diesem Falle der Staubteilchen bedeutet. Bei gleicher Stromstärke üben die Staubteilchen eine sehr viel größere Kraft auf die umgebende Luft aus als die Gasionen, da letztere im gleichen elektrischen Feld außerordentlich viel rascher wandern als Staubteilchen. Rechnet man mit einer Beweglichkeit der letzteren von 1 cm/sec pro Feldstärke 1 CGS/cm — die für Teilchen vom Radius 10^{-4} cm nach Tab. 2 nur zu erwarten ist, wenn die Mitbewegung der umgebenden Luft ihre Geschwindigkeit gegen die Stokessche etwa verdoppelt —, so wird die vom geladenen

¹⁾ Vgl. J. J. Thomson, Conduction of electricity through gases, 2. ed. 1906, p. 68, 507. Die obige Beziehung zwischen Druckkraft und Beweglichkeit ist wenigstens bei Ionen als Stromträger von Chattock (a. a. O.) und von Arrhenius (Wied. Ann. 63. S. 305. 1897) experimentell bestätigt worden.

und bewegten Staub ausgeübte Kraft bei gleichem Strom noch 400 mal so groß wie die der Ionen (deren Beweglichkeit zu 400 cm/sec angenommen.) 1)

h

d

n

S

n

r

t

e

n

r

n

e

d

r

e

e

n

a.

C

lS

t-

e

n

S.

k ll

Aber diese Kraft wirkt auf ein sehr viel größeres Luftvolumen als die der Ionenstrahlen, da diese nur einen Bruchteil, schätzungsweise 2-4 Proz. des Kammervolumens, in rasche Bewegung versetzen; der über die EGR.-Kammer gleichmäßig verteilte Staub wird dagegen den größten Teil des Luftvolumens mitzunehmen versuchen. Allerdings kann sich hier wegen der notwendigen Kontinuität eine bevorzugte Bewegungsrichtung der Luft zu den Wänden hin nicht so gut ausbilden wie bei den Windstrahlen der Glimmpunkte, wo die Rückströmung auf die dem Glimmpunkt abgewandte Seite des Drahtes und zwischen den Windstrahlen zustande kommen kann. In dem Fall des von den Staubteilchen erzeugten EW. wird z. B. in einem Zylinderkondensator ein Strömungsbild entstehen, bei dem sich eine nach allen Seiten von der Achse fortgehende Luftströmung über die axiale Strömung überlagert; an der Eintrittsfläche wird die Luftgeschwindigkeit in der Nähe der Achse am größten sein, in der Austrittsfläche dagegen nahe der Zylinderwandung. Also unterstützt auch hier der EW. die Fortbewegung der Teilchen zur Wand und beschleunigt ihre Abscheidung.

Die größten Staubdichten werden natürlich beim Eintritt der zu reinigenden Gase in die Kammern der EGR.-Anlage vorhanden sein; nur hier können die eben besprochenen Verhältnisse vorliegen, daß der gesamte fließende Strom vom Staub getragen und die Abscheidung entsprechend erschwert wird. Beim Fortschreiten der Gase in den Kammern oder Röhren werden die Staubdichten kleiner, und es entstehen allmählich wieder die früher besprochenen Verhältnisse, bei denen der größte Teil des Stromes von den Gasionen getragen wird.

Die Wirkung großer Staubmengen läßt sich also in Kürze so beschreiben: Grundsätzlich bleibt auch bei der elektrischen Reinigung von Gasen, die mit großen Staubmengen beladen

¹⁾ Mindestens ein Teil der Ionen wird allerdings große Langevinionen mit entsprechend kleinerer Beweglichkeit sein.

sind, die Bedeutung des EW. für die Wirksamkeit der Anlage bestehen. Die durch den EW. erzeugte Geschwindigkeit wird in diesem Fall allerdings kleiner sein als bei geringen Staubmengen, und die Abscheidezeit der Teilchen entsprechend größer. Aber auch in diesem Falle sind die wirklichen Geschwindigkeiten der Teilchen in den EGR.-Kammern wesentlich größer als die durch die elektrischen Kräfte des Feldes auf die geladenen Teilchen bei ruhender Luft erzeugten Geschwindigkeiten.

§ 9. Kurze Zusammenfassung der wesentlichsten Vorgänge bei der EGR.

Kurz zusammengefaßt, ergibt sich also folgendes Bild von

den Vorgängen bei der elektrischen Gasreinigung:

Bei der Koronaentladung bilden sich an den negativen Ausströmerelektroden stets einzelne Glimmpunkte, gleichgültig ob man glatte Drähte oder andersgeartete Ausströmer benutzt. In den Glimmpunkten werden positive und negative Gasionen erzeugt; die positiven bleiben dicht am Ausströmer, die negativen Ionen werden mit Geschwindigkeiten von vielen Metern pro Sekunde strahlartig zur Wand getrieben. Sie laden die getroffenen Staubteilchen auf eine Maximalladung, die bei Teilchen von 10⁻⁴ cm Größe rund 300 Elementarladungen beträgt und mit abnehmender Größe proportional dem Radius abnimmt; oberhalb 10⁻⁴ cm wachsen die Ladungen quadratisch mit dem Radius (vgl. Tab. 2).

Die Geschwindigkeiten, die die Teilchen im elektrischen Feld zwischen Ausströmer und Wand tatsächlich erhalten, sind jedoch wesentlich größer als sich aus der wirksamen Feldstärke von 5—10 CGS. nach dem Stokesschen Gesetz berechnet und als man bei Ausschluß der Windströmungen etwa in einem kleinen verschlossenen Ehrenhaft-Millikankondensator mißt. Denn über diese "rein elektrische" Geschwindigkeit der Teilchen gegen die umgebende Luft lagert sich entsprechend der von F. Haber ausgesprochenen Behauptung die im allgemeinen viel größere Geschwindigkeit der Luftströmungen des "Elektrischen Windes", die durch die Übertragung der die bewegten Ladungsträger angreifenden Kraft auf die sie umgebende Luft entsteht. Solange der Strom zum

größten Teil von den Gasionen getragen wird, gehen von jedem Glimmpunkt Windstrahlen zur Gegenelektrode, deren Geschwindigkeit unter den normalen Bedingungen der EGR. 20-60 cm/sec. beträgt; die Kontinuität der Gasströmung wird vornehmlich durch ähnliche Windströme auf den dem Glimmpunkt abgewandten Teil des Ausströmers hin gewahrt, die die noch nicht abgeschiedenen Staubteilchen den Glimmpunkten und den Ionenströmen zuführen. Bei sehr großen Staubdichten kann der gesamte Strom vom Staub getragen werden; dann können sich nur in der Nähe der Ausströmer die schnell bewegten Windströme ausbilden, und die Zeit, die die Teilchen bei ihrer Wanderung von den Ausströmern bis in die Nähe der Gegenelektrode brauchen, wird vergrößert. Die schließliche Anlagerung der Staubteilchen an die geerdeten Wände und ihre Abscheidung beruht vornehmlich auf der elektrostatischen Anziehung zwischen den geladenen Teilchen und der Wand.

So wirken die rein elektrischen Kräfte und die Windströmungen zusammen und erzeugen die überraschend schnelle und nahezu vollständige Entfernung der verschiedensten Staubarten aus den strömenden Abgasen, die mit stetig wachsendem Erfolge in vielen industriellen Anlagen Verwendung findet, zugleich zum Nutzen der Betriebe und zum Heile der Anwohner.

(Eingegangen 23. Juli 1930)

Durchgang des elektrischen Stromes durch festes Paraffin im Dunkeln und bei Röntgenbestrahlung

Von W. M. Tutschkewitsch

(Mit 9 Figuren)

Die Arbeit gehört zu einer Reihe von Untersuchungen, die sich mit dem Studium der Erscheinungen beim Stromdurchgang durch feste Dielektrika befassen. Diese Frage wird bereits seit 2 Jahren im röntgenphysikalischen Laboratorium des Staatsröntgeninstituts in Kiew studiert; mehrere Arbeiten, betreffend den Elektrizitätsdurchgang durch festes Zeresin, sind von den Mitarbeitern des Laboratoriums D. N. Nasledow und P. W. Scharawsky veröffentlicht worden.¹)

In der vorliegenden Mitteilung wird die Frage nach dem Durchgang des elektrischen Stromes durch festes Paraffin in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Dielektrikums und von der Röntgenbestrahlung behandelt.

Versuchsanordnung und Meßverfahren

Die bei der Untersuchung angewendete Anlage (vgl. Fig. 1) ist denjenigen analog, die beim Studium der Leitfähigkeit von Dielektriken gewöhnlich gebraucht werden.

Die Beschreibung einer Anlage von diesem Typus ist beispielsweise in den erwähnten Arbeiten von Nasledow und Scharawsky zu finden.

Als Meßinstrument diente ein Zweiplattenelektrometer vom Typus Bumstead mit einem Goldblättchen, konstruiert und gebaut im Kiewer Staatsröntgeninstitut.

Schon die ersten Messungen des das Paraffin passierenden Stromes ergaben eine große Temperaturabhängigkeit dieses

D. N. Nasledow u. P. W. Scharawsky, Ann. d. Phys. [5] 3.
 63. 1929; [5] 5. S. 429. 1930.

Durchgang des elektr. Stromes durch festes Paraffin usw. 623

Stromes. Um eine konstante Temperatur innerhalb der Bleikammer mit dem zu untersuchenden Paraffin aufrecht zu erhalten, diente eine Lampe mit regulierbarer Heizung und ein Motor mit Ventilator.

es

en, mird um en, sin,

in von

g. 1)

von

ist

und

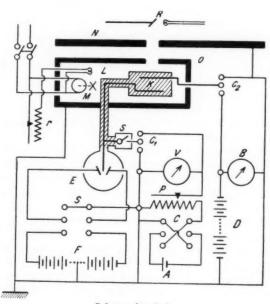
eter

und

nden

ieses

[5] 3.



Schema der Anlage Fig. 1

Die Untersuchung wurde bei der Temperatur 25° C ausgeführt.

Als Strahlenquelle diente eine Elektronenröntgenröhre vom Typus "Metro" mit Wolframantikathode der Firma Müller. Die Stromstärke in der Röhre während der Bestrahlung betrug immer 2 mA bei der Spannung von 70 kV (Max.).

Zur Messung des Stromes wurde das Verfahren gebraucht, die zur Aufladung des Elektrometers bis zu einem bestimmten Potential erforderliche Zeit zu bestimmen. Die diesem Potential entsprechende Zahl der Skalenteilstriche wurde mittels eines Graduierungssystems bestimmt (vgl. Fig. 1).

Die Aufladungspotentiale des Elektrometers bei der Beobachtung wurden entsprechend dem zu messenden Strom so gewählt, daß die Dauer der Aufladung ungefähr 15 bis 20 Sekunden betrug. Um die Ablesungen genauer zu gestalten, wurde die Empfindlichkeit des Instruments auf die Weise eingestellt, daß bei dem ausgewählten Aufladungspotential die Abweichung des Elektrometerblättchens nicht weniger als zehn Teilstriche für Ströme unter Röntgenbestrahlung des Paraffins (Ionisationsströme) und nicht weniger als 5 Teilstriche für Ströme ohne Bestrahlung (Dunkelströme) betrug. Bei dieser Methode mußte die Empfindlichkeit des Geräts manchmal mehrere Male während der Strommessung verändert werden; dank der bequemen Konstruktion des Instruments wurde die Arbeit dadurch nicht erschwert.

Zur Untersuchung wurden vier Paraffinkondensatoren hergestellt. Das Paraffin war von gleicher Qualität und stammte aus einem Stück. Aluminiumelektroden von 5.5 cm und von 0,5 mm Dicke wurden ganz in Paraffin eingeschmolzen. Die Abstände zwischen den Elektroden wurden mittels sorgfältig kalibrierter Metallplatten ausgemessen, die bei der Herstellung des Kondensators zwischen den Elektroden gelegt wurden; vor dem Übergießen mit Paraffin wurden dann die Elektroden fixiert und die Metallplatten entfernt. Die Abstände betrugen 1,3; 5; 10 und 20 mm. Nach der Einbettung der Elektroden wurde der ganze Kondensator mit einem Schutzring aus Stanniol umgeben.

Dunkelstrom

Der auf geschilderte Weise hergestellte Paraffinkondensator befand sich in einem Bleikasten (vgl. das Schema). Die eine Elektrode wurde mit dem Elektrometer verbunden, der anderen wurde eine Spannung von der Batterie (D) aus kleinen Leblanché elementen erteilt. Der Schutzring des Kondensators wurde geerdet. Mittels des Elektrometers wurde der das Dielektrikum passierende Strom in bestimmten Zeitabständen gemessen.

Die Fig. 2 zeigt die Abhängigkeit dieses Stromes von der vom Augenblick der Einschaltung der Spannung verflossenen Zeit. Abszissenzeitabstände vom Augenblick der Einschaltung des Feldes; Ordinatengrößen, die der Aufladungsdauer des Elektrometers umgekehrt proportional, d. h. direkt proportional dem Strome sind.

1'

S

1,

-

n

is

r

er

al

1;

ie

n

d

m

n.

ď-

r-

gt

ie b-

n-

it

n-

ne

en

e-

rs

)i-

en

er

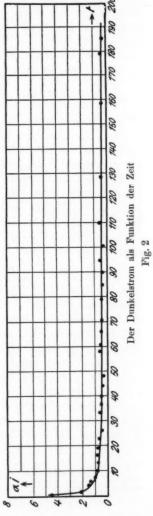
en

ng

Die angeführte Kurve veranschaulicht die Messungsergebnisse im Fall des Stromdurchgangs durch eine 2 cm dicke
Paraffinschicht. Bei Paraffinschichten von geringerer Dicke
blieb der allgemeine Charakter
des Dunkelstromes völlig analog
dem angeführten Fall. Ein ebensolcher Charakter des Dunkelstromes wurde von zahlreichen
Untersuchern auch an anderen
Dielektriken beobachtet.

Zunächst nimmt die Größe des Dunkelstromes ziemlich steil ab, dann wird die Abnahme kaum merklich. Für einige Dielektrika ist schon seit langem das Vorhandensein des sogenannten Reststromes festgestellt worden, der sich mit der Zeit nicht mehr ändert.

Die Existenz des Reststromes führt uns zu einem
äußerst wichtigen Schlusse über
das Vorhandensein einer durchgehenden Leitfähigkeit der Dielektrika, d. h. einer Leitfähigkeit, die an einen unmittelbaren
Übergang der elektrischen Ladungen vom Dielektrikum auf
die Elektrode gebunden ist.



Wegen der Wichtigkeit dieser Frage wurde eine Nachprüfung der Existenz eines Reststromes im Paraffin unternommen. Zu diesem Zwecke wurde der den Paraffinkondensator passierende Strom im Laufe einer längeren Zeit (bis 48 Stunden) gemessen. Im Laufe der letzten Stunden der Beobachtung blieb der Strom innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Messungen konstant; allerdings war die Genauigkeit nicht groß, da der zu messende Strom sehr klein war.

Die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft der Polarisation von der Spannung

Die Abnahme des Dunkelstromes mit der Zeit läßt sich durch die Zunahme der elektromotorischen Kraft der Polarisation erklären, die der erteilten Spannung entgegenwirkt. Die tatsächlich wirkende Spannung wird also an jedem Zeitpunkt durch die Differenz V-P bestimmt, wo V die erteilte Spannung und P die elektromotorische Kraft der Polarisation bedeutet. Joffé hat durch unmittelbare Messungen der Größe V-P für verschiedene Dielektrika bewiesen, daß die Stromgröße an jedem Zeitpunkt t nach dem Ohmschen Gesetz, geschrieben in der Form

 $J\left(t\right) = \frac{V - P\left(t\right)}{R}$

bestimmt wird, wo R die immer gleichbleibende Resistenz des Dielektrikums bedeutet.

Die Größe der elektromotorischen Kraft der Polarisation P kann Werte erreichen, die solchen der erteilten Spannung nahekommen. Solche außerordentlich hohe Werte der elektromotorischen Kraft der Polarisation lassen sich gut erklären durch die Entstehung von entgegengesetzten Raumladungen an den Elektroden.

Indem wir die Herabsetzung des Dunkelstromes mit der Zeit studieren, dürfen wir von einer Steigerung der elektromotorischen Kraft der Polarisation sprechen, da

$$P(t) = V - J(t) \cdot R.$$

Im Zeitpunkt der Einschaltung des Feldes am Kondensator (t=0) ist P(0)=0; die Größe des Stromes muß also nach dem Ohmschen Gesetz

$$J = \frac{V}{R}$$

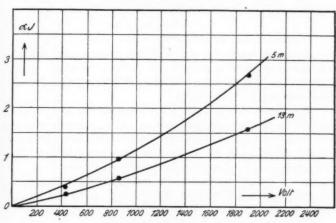
betragen.

Für alle anderen Zeitpunkte ist P(t) nicht gleich Null, und man darf erwarten, daß bei veränderlichem P der Strom nicht proportional der erteilten Spannung sein wird.

Indem sie die elektromotorische Kraft der Polarisation bestimmten, stellten einige Untersucher fest, daß

$$P = \alpha V$$

wo α ein Proportionalitätskoeffizient ist. Dabei wurde P bei verschiedenen V immer nach einem gleichbleibenden Zeitbetrag nach der Einschaltung des Feldes gemessen (vgl. die Arbeit von Nasledow und Scharawsky).



1

1

r

Abhängigkeit zwischen J und V

Fig. 3

Die Proportionalität zwischen P und V bedeutet eine Proportionalität zwischen J und V.

Es wurde also die Abhängigkeit zwischen J und V bei verschiedenen Paraffinschichten untersucht.

Die Fig. 3 enthält die Ergebnisse der Messungen des Stromes J in Abhängigkeit von V in einer 1 cm dicken Paraffinschicht für zwei Zeitabstände von der Einschaltung des Feldes -5 und 13 Minuten.

Eine Proportionalität zwischen J und V läßt sich in beiden Fällen nicht beobachten. Nach 13 Minuten findet

aber eine Annäherung des Verhältnisses J/V an eine konstante Größe statt (die Kurve wird gerader). Man darf aber für eine noch nicht eingestellte elektromotorische Kraft der Polarisation nicht

$$P = \alpha V$$

setzen. Der Satz gilt nur für endgültig eingestellte maximale $P ext{-}W$ erte.

In den Arbeiten, in denen sich eine Proportionalität zwischen P und V feststellen ließ, lag tatsächlich die Beziehung $P_{\max} = \alpha V$ vor, da die P-Werte nach einem genügenden Zeitbetrag nach der Einschaltung des Feldes am Dielektrikum gemessen wurden.

Ähnlichkeitsprinzip

Es wurde ferner für den Fall des Paraffins die Gültigkeit des "Ähnlichkeitsprinzips" der Potentialverteilung nachgeprüft. Das Prinzip wurde von B. und J. Kurtschatow für einige Dielektrika festgestellt.¹)

Das Wesen des Prinzips läßt sich wie folgt formulieren: Sind die Ströme bei gleichen mittleren Potentialgradienten in verschieden dicken Schichten des zu untersuchenden Dielektrikums gleich groß, so zeugt dies von einer analogen Potentialverteilung in diesen Schichten.

In der Tab. 1 werden die Stromgrößen bei zwei mittleren Potentialgradienten in Paraffinschichten von 5, 10 und 20 mm Dicke angeführt.

Tabelle 1 Ähnlichkeitsprinzip

	5 mm		10 mm		20 mm	
	$870 \frac{\text{Volt}}{\text{sec}}$	$1900 \frac{\text{Volt}}{\text{sec}}$	870 Volt	$1900 \frac{\text{Volt}}{\text{sec}}$	870 Volt	1900 Volt
J	0,89	1,53	0,79	1,60	0,81	_

Die angeführte Stromgröße entspricht in allen Schichten dem Zeitpunkt 10 m nach der Einschaltung des Feldes. Man darf annehmen, daß das Ähnlichkeitsprinzip innerhalb der

¹⁾ B. u. J. Kurtschatow, Ztschr. d. russisch-phys. chem. Gesellschaft, Phys. Teil. LXI. Liefer. 4 (russisch).

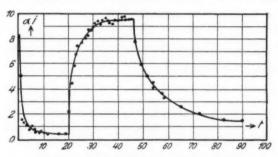
Grenzen der Meßgenauigkeit bestätigt wird, d. h. eine ähnliche Potentialverteilung in Paraffin bei verschiedener Schichtdicke und gleichen mittleren Potentialgradienten vorliegt.

Die angeführten Zahlen stellen Mittelwerte aus mehreren (nicht weniger als drei) Messungen dar.

Ströme im Paraffin bei Röntgenbestrahlung

Bei der Röntgenbestrahlung des Paraffins nimmt die Größe des das Dielektrikum passierenden Stromes zu im Vergleich zum Dunkelstrom.

Der allgemeine Verlauf der Erscheinung wird durch die Fig. 4 veranschaulicht. Die Kurve stellt die Resultate der



Strom bei Bestrahlung als Funktion der Zeit

n

lt

n

n

er

11-

Fig. 4

Strommessungen an einer 2 cm dicken Paraffinschicht bei Röntgenbestrahlung unter der Spannung von 1715 Volt dar.

Beim Beginn der Bestrahlung (nach 20 m, vgl. Fig. 4) nimmt der Strom ziemlich stark zu. Nach einiger Zeit hört die Zunahme auf und die Stromgröße bleibt im Laufe der weiteren Bestrahlung unverändert (manchmal wurde das Paraffin fortwährend im Laufe von 1,5 Stunden bestrahlt).

Nach dem Ende der Bestrahlung findet eine allmähliche Rückkehr zu den ursprünglichen Werten des Dunkelstromes statt, die eine ziemlich lange Zeit erfordert.

Bei anderen Schichtdicken verlaufen die Stromveränderungen bei der Röntgenbestrahlung auf ganz analoge Weise. Die Unterschiede betreffen nur die Größe des Stromes und die Zeit, die zur Erreichung des Maximalwertes erforderlich ist.

Ein Vergleich der geschilderten Erscheinungen in Paraffin mit solchen in Zeresin (nach der Arbeit von Nasledow und Scharawsky) zeigt, daß der Verlauf in beiden Fällen der gleiche ist.

Die Tatsache, daß die Größe des Stromes bei der Bestrahlung des Paraffins unverändert bleibt, nachdem ein bestimmtes Maximum erreicht worden ist, zeugt nochmals vom durchgehenden Charakter der Leitfähigkeit des Paraffins.

Beim Vergleich des Reststromes im Dunkeln mit dem stationären Strom bei der Bestrahlung ersieht man, daß der letztere mehrere Male so groß ist als der erstgenannte. Dies bedeutet, daß bei der Röntgenbestrahlung eine weit größere Menge von Elektrizitätsträgern im Innern des Dielektrikums imstande ist, ihre Laduugen durch die Oberfläche des Dielektrikums an die Elektrode abzugeben.

Es muß hier die wichtige prinzipielle Frage über die Röntgenstrahlenwirkung auf das Dielektrikum aufgestellt werden. Wird die spezifische Leitfähigkeit des Paraffins verändert, oder greifen die Röntgenstrahlen nur die oberflächliche Schicht des Dielektrikums an, indem sie auf irgendwelche Weise die Permeabilität dieser Schicht für elektrische Ladungen vergrößern? Es ist selbstverständlich auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß die spezifische Leitfähigkeit und die oberflächliche Schicht des Dielektrikums eine gleichzeitige Veränderung erfahren. Diese Frage wird in unserem Laboratorium studiert, die Ergebnisse sollen in naher Zukunft veröffentlicht werden.

Unabhängigkeit des Stromes bei der Bestrahlung des Paraffins von der Größe τ

In der Arbeit von Nasledow und Scharawsky "Ionisation des Zeresins durch die Röntgenstrahlen" wurde die Unabhängigkeit der Größe des Ionisationsstromes im Zeresin von dem Zeitabstand zwischen der Einschaltung des Feldes und dem Beginn der Bestrahlung festgestellt. Diesen Zeitabstand bezeichneten die Autoren mit dem Buchstaben " τ ".

Die Unabhängigkeit des Stromes bei der Bestrahlung des Dielektrikums von τ bildet ein wichtiges Argument zugunsten der Annahme eines gleichen Mechanismus des Dunkel- und des Ionisationsstromes. Wäre in der Tat der Mechanismus in beiden Fällen verschieden, so müßte eine Summation der beiden Effekte stattfinden. Bei gleichzeitiger Einschaltung des Feldes und der Bestrahlung ($\tau = 0$) wäre also der Strom größer als bei $\tau \pm 0$.

Wegen der Wichtigkeit dieser Frage wurde die Unabhängigkeit des Stromes von τ bei der Röntgenbestrahlung des Paraffins nachgeprüft.

Die Tab. 2 zeigt die Stromwerte in einer 2 cm dicken Paraffinschicht bei der Röntgenbestrahlung für verschiedene τ-Werte.

Tabelle 2

	τ = 0'	$\tau = 8'$	$\tau = 30'$	$\tau = 15^{h} \ 30'$
J	6,58	6,46	6,58	

Es ist zu ersehen, daß sich diese Unabhängigkeit sehr gut bestätigen läßt.

Nimmt man einen ionalen Charakter der Leitfähigkeit an, so läßt sich diese Tatsache folgendermaßen erklären: Nehmen wir an, daß infolge der Wärmebewegung oder durch Einwirkung irgendwelcher äußerer Faktoren (der kosmischen Strahlen und dgl.) in einem jeden Kubikzentimeter des Paraffins N Ionen der beiden Vorzeichen pro Zeiteinheit ent-Dann wird die Dichte des das Dielektrikum passierenden Stromes, unter der Voraussetzung, daß die Menge der die Elektroden treffenden Ionen verschwindend klein ist im Vergleich zu den Ionen, die sich rekombinieren, durch die Gleichung bestimmt sein:

$$j_1 = e\,\sqrt{\frac{N_1}{\alpha}}\,(\,k_1 + k_2) [\,V - \,P\,(t)]\,. \label{eq:j1}$$

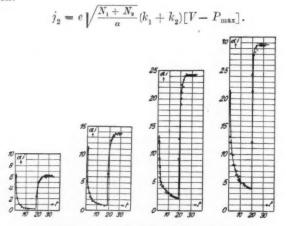
18

d

id

Hier ist e die Ionenladung, α-Koeffizient der Rekombination, k_1 und k_2 Ionenbeweglichkeiten und V-P(t) die wirkende Spannung. Bei der Ionisation des Paraffins durch Röntgenstrahlen wird sich die Dichte des Stromes nach derselben Formel bestimmen lassen, anstatt der Ionenmenge N_1 wird nun aber pro Zeiteinheit und cm³ die Menge N_1+N_2 entstehen, wo N_2 die infolge der Strahleneinwirkung entstehende Ionenmenge bedeutet. Außerdem wird sich die Polarisation P verändern, und zwar wird sie ihr Maximalwert erreichen, da bei dem stationären Strom keine Veränderung der elektromotorischen Kraft der Polarisation stattfinden kann.

Die Stromdichte wird sich also folgendermaßen bestimmen lassen:



Einstellungsgeschwindigkeit des Ionisationsstromes bei verschiedenen Spannungen

Fig. 5

Da keine von den Größen, die den Wert j bestimmen, von τ abhängig ist, so ist die Unabhängigkeit der Größe j von τ vom ionalen Gesichtspunkte aus verständlich.

Es sei hier hervorgehoben, daß der Strom im Paraffin bei der Röntgenbestrahlung ziemlich schnell den stationären Zustand erreicht. Ich fand dabei, daß die zur Einstellung eines stationären Stromes bei der Röntgenbestrahlung des Paraffins erforderliche Zeit unabhängig von der Größe der erteilten Spannung ist.

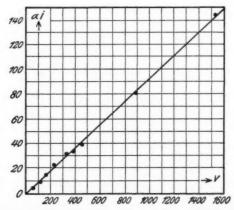
In der Fig. 5 werden Kurven auf Grund der Strommessungen in einer 5 mm dicken Paraffinschicht bei der Röntgenbestrahlung für verschiedene Werte der erteilten Spannung angeführt. Die Spannung variierte von 500 bis 2300 Volt.

In den Grenzen der Meßgenauigkeit wurde ein stationärer Strom bei allen untersuchten Spannungen 6 Minuten nach dem Beginn der Bestrahlung in der 5 mm dicken Schicht erreicht.

Mit steigender Schichtdicke nimmt die dazu erforderliche Zeit zu, wie es die nachstehenden Befunde zeigen:

Der Strom im bestrahlten Paraffin als Funktion der Spannung

Es wurde die Abhängigkeit des das Paraffin passierenden Stromes während der Bestrahlung von der Größe der erteilten



Das Ohmsche Gesetz in der 1,3 mm dicken Paraffinschicht Fig. 6

1

 \mathbf{n}

n

g

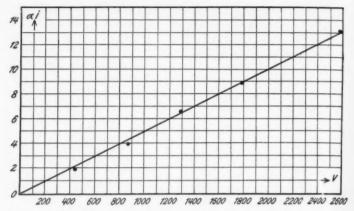
r-

1-

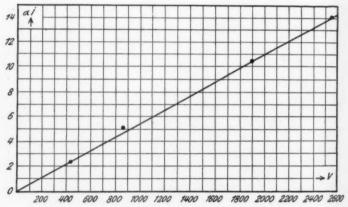
er

Spannung untersucht. Der größte Gradient betrug bei dieser Untersuchung $12\,000\,\mathrm{Volt/cm}$.

Die Untersuchung ergab die völlige Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für alle Schichtdicken in der Form $J=\beta V$, wo β irgendeine Konstante bedeutet. In den Figg. 6—8



Das Ohmsche Gesetz in der 10 mm dicken Schicht Fig. 7



Das Ohmsche Gesetz in der 20 mm dicken Schicht Fig. 8

werden die Messungsergebnisse für die Schichtdicken 1,3 mm, 10 mm und 20 mm angeführt.

VE

di

lic

Die Kurven ergeben eine strenge Proportionalität zwischen J und V.

Indem man auch hier zur Bestimmung der Stromgröße die Formel

$$J = \frac{V - P}{R}$$

anwendet, gelangt man auf Grund der Proportionalität zwischen J und V zum Schlusse, daß auch P und V proportional sind. Da es sich dabei um den stationären Strom handelt, dem die maximale P-Größe entspricht, so läßt sich die Beziehung zwischen P und V in der Form

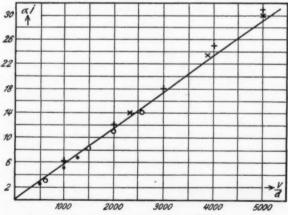
$$P_{\text{max}} = \alpha V$$

schreiben.

n

Prinzip der ähnlichen Potentialverteilung im röntgenbestrahlten Paraffin

Im Anfang dieser Arbeit wurde die Gültigkeit des Ähnlichkeitsprinzips der Potentialverteilung in Paraffinschichten



Ähnlichkeitsprinzip für röntgenbestrahltes Paraffin Fig. 9

verschiedener Dicke im Dunkeln festgestellt. Ich konnte dieses Prinzip auch für den Fall des röntgenbestrahlten Paraffins bestätigen, wie es durch die Fig. 9 veranschaulicht wird. 636 W. M. Tutschkewitsch. Durchgang des elektr. Stromes usw.

Die Abszissen sind Potentialgradiente, die Ordinatenstromwerte. Durch Punkte, Kreischen, gerade und schräge Kreuzchen werden entsprechend die Stromwerte in 20, 10, 5 und 1,3 mm dicker Paraffinschicht bezeichnet.

Der Umstand, daß die Punkte einer Geraden angehören, beweist die Konstanz des Verhältnisses J:v/d. Unter der Voraussetzung, daß die P hier maximal und der V proportional ist, läßt es sich unschwer zeigen, daß die spezifische Resistenz der Paraffinschichten verschiedener Dicken gleich groß bleibt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinen tiefsten Dank auszusprechen dem Hrn. Prof. Dr. W. K. Roché für das Interesse an meiner Arbeit und die wertvollen Hinweise, die mir seinerseits zuteil wurden.

 $\rm K\,i\,e\,w\,,\,\,Mai$ 1930. Physikalisches Laboratorium des Staatsröntgeninstituts.

(Eingegangen 14. Juli 1930)

h

d

al O ge G br Se

die lä! At Ac

und Mit 710

Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur

VIII. Gerichtete und polarisierte Röntgenstrahlung aus einem Kristall

Von J. Stark

(Mit 4 Figuren)

Inhaltsverzeichnis: 1. Problem. — 2. Wahl des Kristalls. — 3. Beobachtungen über die Axialität der Intensität. — 4. Beobachtungen über die Axialität der Polarisation. — 5. Beobachtungen an Dibrombenzol. — 6. Folgerungen und Aufgaben.

1. Problem

Wie ich in den vorausgehenden Abhandlungen¹) gezeigt habe, sind am Wasserstoff- und am Heliumatom die Gleichgewichtslagen des optisch wirksamen Elektrons in bezug auf eine ausgezeichnete Achse des Atoms angeordnet. Aus der spektralen Analogie zwischen den Serien des Wasserstoff- und des Heliumatoms einerseits und den im Sichtbaren und Ultraviolett liegenden Serien schwerer Atome wie der Alkalien und alkalischen Erden andererseits, läßt sich folgern, daß den Oberflächenelektronen schwerer Elemente ebenfalls eine ausgezeichnete Atomachse zuzuordnen ist, welche eine geometrische Gesetzmäßigkeit ihrer Gleichgewichtslagen zum Ausdruck bringt und die Axialitätseigenschaften der Emission ihrer Serien bestimmt.

Aus der Existenz einer ausgezeichneten Atomachse für die Gleichgewichtslagen der Oberflächenelektronen eines Atoms läßt sich auf Grund unserer bisherigen Erfahrung über das Atominnere die Vermutung ableiten, daß die ausgezeichnete Achse auch die Verteilung der Elektronen im Atominnern

Mitteilungen I—III: J. Stark, Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur, Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin 1927 Mitteilungen IV—VII: Ann. d. Phys. [4] 4. S. 607—664, 665—684, 685—709, 710—724, 1930.

in bezug auf sich bestimmt, so daß die Fallbewegung der Elektronen aus höheren Gleichgewichtslagen in energetisch tiefere Gleichgewichtslagen und damit die Emission der dem Atom eigentümlichen Röntgenfrequenzen um die ausgezeichnete Atomachse sich anordnet. Aus dem Nachweis der Axialität der Röntgenstrahlung eines Atoms kann umgekehrt auf das Vorhandensein der sie bedingenden Axialität der Struktur des

J. Stark

Atominnern geschlossen werden.

Will man eine neue Erscheinung, welche sich auf Grund einer so allgemeinen Überlegung wie der vorstehenden vermuten läßt, in der Erfahrung aufsuchen, so kann man nur dann einigermaßen auf Erfolg rechnen, wenn man den Versuchskörper und die Methoden auf Grund bestimmter und anschaulicher Vorstellungen von den Bedingungen für die neue Erscheinung in Einzelfällen wählt. Ich bin bei der Wahl von Substanz und Methode in den nachstehenden Beobachtungen ausgegangen von dem speziellen Bilde der Atomstruktur, welches ich auf Grund der bisherigen Erfahrung und für den Zweck der Gewinnung weiterer Erfahrung in meiner Schrift¹) über Atomstruktur und Atombindung entworfen habe.

84

le

re

h

rä

be

A

m

ni

We

Ele

Ge

der

mit

zwi

str

des

Gemäß diesem Bilde besteht die innerste Schale der Atomhülle schwerer Elemente aus einer He-Schale, also zwei Elektronen, welche in der Atomachse auf den zwei Seiten derselben vom Atomkern liegen; die nächst höhere Elektronenschale, eine Ne-Schale, besteht aus acht Elektronen, welche außerhalb der Atomachse auf Achsen angeordnet sind, die angenähert je einen Winkel von 45° mit der Atomachse bilden. Wenn ein Elektron aus der Ne-Schale an den Platz eines Elektrons in der He-Schale fällt, so wird gemäß der von mir vertretenen Auffassung beim Einspringen des Elektrons in die untere Gleichgewichtslage ein Lichtwirbel emittiert, dessen Frequenz durch den Quotienten aus der Energiedifferenz der zwei Lagen und der Planckschen Konstante gegeben wird, die Ka-Strahlung des gewählten Atoms. Die Fallwege der Elektronen der Ne-Schale nach den zwei Lagen in der He-Schale gruppieren sich zwar um die Atomachse, aber da sie mit dieser Achse wenigstens in ihren anfänglichen Abschnitten Winkel einschließen, welche um den Wert von 45° schwanken, so ist folgendes zu vermuten:

J. Stark, Atomstruktur und Atombindung, Polytechnische Buchhandlung A. Seydel. Berlin 1928.

Die Emission der K_a -Strahlung gruppiert sich zwar hinsichtlich der Häufigkeit der Einzelemissionen, also hinsichtlich der mittleren beobachtbaren Intensität um die Atomachse, aber der Unterschied der Intensität senkrecht zu dieser Achse und der Intensität parallel derselben Achse mag nicht groß sein. Ebenso gruppieren sich die Schwingungsachsen der in verschiedene Richtungen emittierten K_a -Strahlungen um die Atomachse, aber der Unterschied zwischen der senkrecht zur Atomachse schwingenden Intensität und der parallel dazu schwingenden Intensität mag ebenfalls nur klein sein.

Die vorstehende Überlegung gilt für ein einzelnes Atom. Will man an einem Aggregat von Atomen die vermutete mögliche Axialität der Intensität und Polarisation beobachten, so müssen die Achsen der Atome im ganzen Aggregat wenigstens mit großer Annäherung parallel gestellt sein. Um dieser Forderung zu genügen, kann man sich der Ordnung durch die Kristallstruktur bedienen; man hat also einen Kristall zu wählen, in welchem die Atome des zu untersuchenden Elements als Bausteine vorkommen und durch die Kristallstruktur achsenparallel gestellt sind. Auf den ersten Blick scheint es leicht zu sein, dieser Vorschrift zu genügen, da bereits zahlreiche Kristalle röntgenographisch untersucht sind. hat man zu beachten, daß derartige Untersuchungen wohl die räumliche Anordnung der punktförmig angenommenen Atome beschreiben, aber für sich allein nichts über die Achsenlage der Atome aussagen. Gehören dem Elementarkörper eines Kristalls mehrere gleichartige Atome an, so brauchen deren Achsen nicht parallel zu sein, ja in einem Kristall von hoher Symmetrie werden sie in der Regel nicht parallel sein.

n

b

0

n

er

f-

h-

ad

ng

e-

ch

ns

he

n:

ch-

2. Wahl des Kristalls

Um einen Kristall zu finden, in welchem die Atome eines Elements achsenparallel gestellt sind, kann man nach folgenden Gesichtspunkten vorgehen. Erstens ist ein Kristall zu wählen, der aus chemischen Molekülen aufgebaut ist, deren Konstitution erforscht ist; bei einem solchen Kristall kann man nämlich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auf einen Zusammenhang zwischen der Konfiguration des Moleküls und der Kristallstruktur und damit auf eine bestimmte Lage der Atomachsen des gewählten Elements in bezug auf die Kristallachsen schließen.

Zweitens ist innerhalb des damit gezogenen Kreises von Möglichkeiten ein Molekül zu wählen, dessen räumliche Abmessungen in drei senkrecht zueinander stehenden Hauptachsen erheblich voneinander verschieden sind; es können dann auch die elektrischen Oberflächenfelder, welche längs diesen Achsen den Zusammenbau benachbarter Moleküle zur Kristallstruktur bewirken, erheblich voneinander verschieden sein, so daß die Symmetrie der Kristallstruktur maßgebend durch die Symmetrie der Molekülfigur bestimmt wird. Drittens ist innerhalb des damit enger gezogenen Kreises von Möglichkeiten ein Molekül zu wählen, in welchem die Achsen der darin vorkommenden Atome des zu untersuchenden Elements vermutlich wenigstens angenähert parallel gestellt sind. Im Interesse der technischen Möglichkeit der Untersuchung der Röntgenstrahlung aus den Atomen des zu untersuchenden Elements ist weiter der Kristall gemäß der Forderung zu wählen, daß das in ihm vorkommende zu untersuchende Element eine K-Strahlung hat, deren Untersuchung in freier Luft möglich ist. Endlich ist für den Zweck der vorliegenden Untersuchung an dieses Element die Forderung zu stellen, daß es als neutrales Atom, nicht als Ion dem Molekül- und Kristallverband angehört. Es ist nämlich mit der Möglichkeit zu rechnen, daß ein Ion im Kristallgitterverband, da es wenigstens überwiegend durch elektrische allein vom Abstand bestimmte Kräfte an seine Umgebung gebunden ist, um seinen Mittelpunkt frei drehbeweglich, also nicht axial festgestellt ist.

Gemäß den vorstehenden Gesichtspunkten habe ich für die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung als Kristall γ, γ -Dibromanthrazen gewählt. Das Molekül dieser Substanz besitzt gemäß den Erfahrungen der organischen Chemie wahrscheinlich die aus der Fig. 1 ersichtliche Konstitution. Wie sie zeigt, sind die molekularen Abmessungen ihes Moleküls längs der zwei in der Zeichenebene liegenden gestrichelten Achsen und in der senkrecht zu ihnen stehenden Achse erheblich voneinander verschieden. Die Figur ihres Moleküls besitzt eine Symmetrieebene senkrecht zur Ringebene längs der Achse größter Abmessung. Die zwei Br-Atome liegen auf einer Achse, die senkrecht zu dieser molekularen Symmetrieebene steht; indes ist die Ebene durch die zwei Br-Atome senkrecht zur molekularen Symmetrieebene des

gro

Ve

acl

Sy

ger

der

ein

Moleküls, da auf der einen Seite jedes Br-Atoms eine einfache, auf der anderen Seite eine doppelte Bindung zweier C-Atome liegt. Diese Dissymmetrie in der unmittelbaren Nachbarschaft der zwei Br-Atome wird in ihrer Wirkung auf die axiale Einstellung der zwei Br-Atome wieder abgeschwächt durch den Umstand, daß auf den zwei Seiten jedes Br-Atoms in etwas

n

h

n

r

b n

er m ig h es n, t. m h ne h-

ür all nz

r-

ie ils

en ch

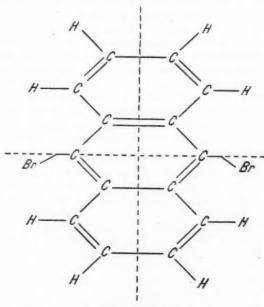
zt

se,

it;

ur

les



 γ , γ -Dibromanthrazen Fig. 1

größerer Entfernung zwei H-Atome liegen. Auf Grund dieser Verhältnisse ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die Hauptachsen der zwei Br-Atome nicht genau senkrecht zur molekularen Symmetrieebene und darum nicht streng, sondern nur angenähert parallel zueinander stehen; um diese Möglichkeit in der Figur zu veranschaulichen, ist in ihr, abweichend von der Übung der Chemiker, die Valenzachse eines jeden Br-Atoms ein wenig nach der Seite der doppelten Bindung geneigt. Die

Abweichung der Lage der Achsen der Br-Atome von der Parallelität mag durch den Einbau der Moleküle in die Kristallstruktur weiter verringert sein. Ob sie so groß ist, daß sie die als möglich vermutete Axialität der K-Strahlung des Br-Atoms aus einem Dibromanthrazenkristall zu verwischen vermag, kann nur die Erfahrung entscheiden.

Z

S

ei

n

S

d

A

K

a

ti

d

pa

8

la

u

0

al

gr

n

di

da

K

pl

Dibromanthrazen kristallisiert in langen dünnen Nadeln, welche dem monoklinen System angehören. Wie es scheint, ist seine Kristallstruktur sehr ähnlich derjenigen des Anthrazens. An den Nadeln des Dibromanthrazens konnte ich leicht die Flächen beobachten, welche den Flächen $c=\{001\}$ und $r=\{20\overline{1}\}$ beim Anthrazen entsprechen; dagegen fand ich nur an wenigen Nadeln diejenigen Flächen erkennbar ausgebildet, welche den Flächen $p=\{110\}$ und $o=\{11\overline{1}\}$ entsprechen. Die Achse größter Abmessung, also die Achse der Nadeln des Dibromanthrazens ist parallel der Schnittlinie der Flächen c und r, steht also senkrecht auf der Symmetrieebene des Kristalls.

Wenn auch gewiß nicht allgemein, so mag in dem Falle des Dibromanthrazens die Symmetrie der Kristallstruktur durch diejenige der Molekülstruktur bestimmt sein. Man kann darum vermuten, daß in dem Kristall der betrachteten Substanz die chemischen Moleküle parallel zueinander und mit ihrer Symmetrieebene parallel der Symmetrieebene des Kristalls angeordnet sind. Ist dies der Fall, dann steht die Achse durch die zwei Br-Atome (Br, Br-Achse) senkrecht auf der Symmetrieebene des Kristalls, ist also parallel der oben gekennzeichneten Achse größter Abmessung (Nadelachse) des einzelnen Kristalls. Ob diese Vermutung der Wirklichkeit entspricht, kann natürlich nur durch die Erfahrung über eine etwaige Axialität der K-Strahlung des Br-Atoms in bezug auf eine ausgezeichnete Achse des Dibromanthrazens entschieden werden.

Dibromanthrazen ist in Alkohol praktisch nicht löslich, dagegen einigermaßen in heißem Benzol, noch besser in heißem Toluol. Trotz vielfacher Bemühung gelang es mir nicht, aus diesen Lösungsmitteln größere, in drei zueinander senkrechten Abmessungen gut entwickelte Kristalle zu gewinnen. So war ich gezwungen, unter der Lupe aus einer Menge von etwa 100 g Kristallpulver ungefähr 1 g einigermaßen große und gut entwickelte Kristallnadeln für den Zweck der vorliegenden Arbeit

herauszusuchen. Die so ausgesuchten Kristalle hatten folgende Abmessungen bezogen auf die Fläche $c=\{001\}$: Länge parallel der Nadelachse 2—8 mm, Breite parallel der Fläche c senkrecht zur Nadelachse 0,5—1,2 mm, Dicke senkrecht zur Fläche c 0,1—0,5 mm.

Die weiter unten beschriebene Methode hatte zum unmittelbaren Gegenstand die Röntgenstrahlung aus einer kreisförmigen Substanzschicht von 13 mm Durchmesser. Gemäß dem vorstehenden Befund über die Abmessungen der Dibromanthrazenkristalle konnte eine so ausgedehnte Schicht nicht aus einem einzigen Kristall hergestellt werden. Indes verlangte dies auch nicht die gewählte Methode; vielmehr mußte die neue Erscheinung der Axialität der Röntgenstrahlung quantitativ in demselben Betrag wie an einem einzelnen Kristall auch an einem Aggregat von Kristallen sich zeigen, wenn nur alle einzelnen Kristalle des Aggregates kristallographisch einander parallel in einer Schicht angeordnet waren.

Gemäß der vorstehenden Überlegung stellte ich mir Dibromanthrazenkristallschichten in zwei kristallographischen Orientierungen in folgender Weise her. Auf kreisförmigen 0,1 mm dicken Scheiben von Aluminiumblech reihte ich unter der Lupe Kriställchen parallel zueinander möglichst dicht nebeneinander auf, indem jedes Kriställchen zunächst sorgfältig parallel an ein bereits fixiertes Nachbarkriställchen mittels alkoholischer Schellacklösung geklebt und danach mit Schelllacklösung vorsichtig überzogen wurde, um es zu fixieren und um ein Verdunsten von Substanz zu verhindern. In der einen Orientierung waren die Kristallnadeln mit ihrer Längsachse alle parallel der Aluminiumscheibe, mit ihrer Breitseite (Fläche c) senkrecht zu dieser Scheibe; wegen der geringen Dicke der Kristalle machte die Herstellung dieses Präparates besonders große Mühe. In der anderen Orientierung waren die Kristallnadeln mit ihrer Längsachse wieder parallel der Scheibenebene, dagegen war nunmehr auch ihre Breitseite parallel dieser Ebene; da in diesem Falle wegen der geringen Dicke der einzelnen Kriställchen die Dicke der einfachen Schicht ebenso gering war, wurden zur Steigerung der Intensität der zur Beobachtung gelangenden Röntgenstrahlung zwei derartig mit einer Kriställchenschicht bedeckte Aluminiumscheiben kristallographisch parallel und konzentrisch aufeinandergeklebt.

3. Beobachtungen über die Axialität der Intensität

Gemäß den vorhergehenden Ausführungen bildete den unmittelbaren Gegenstand der vorliegenden Untersuchung die K-Strahlung aus den Br-Atomen des Dibromanthrazens. Die Wellenlänge dieser Strahlung ist bereits so klein, daß ihre Intensität durch die Absorption in einer Luftstrecke von der Ordnung 10 cm nicht in einem Maße geschwächt wird, daß ihre Messung in freier Luft unmöglich würde. Zur Anregung der Emission der K-Strahlung der Br-Atome benützte ich die Absorption von primären Röntgenstrahlen in Dibromanthrazen; diese erzeugte ich mit einer von Siemens-Reiniger-Veifa gelieferten Glühkathoden-Röntgenröhre (Type EW 30) bei einer Belastung von 30—80 kV Spannung und 2,5—5 Milliampere mittlerer Stromstärke.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der sekundären Eigenoder Fluoreszenzstrahlung des Broms sei daran erinnert, daß sie in freier Luft praktisch aus der K-Strahlung dieses Elements besteht, da dessen Eigenstrahlung (L, M, N) größerer Wellenlänge in einer Luftschicht von 10 cm praktisch bis zur Unmerklichkeit neben der K-Strahlung absorbiert wird. Die K-Strahlung ist zwar selbst aus mehreren Linien zusammengesetzt; indes überwiegt die Intensität der Linie K_a , welche dem Fall eines Elektrons aus der zweituntersten Schale (Ne-Schale) in die

unterste Schale (He-Schale) entspricht.

Wenn ich im nachstehenden die an Dibromanthrazen gemessene senkundäre Röntgenstrahlung praktisch als die Ka-Strahlung der Bromatome nehme, so mag vielleicht ein der Sache Fernstehender einwenden, daß neben der sekundären Eigenstrahlung der Br-Atome auch noch die sekundäre zerstreute Strahlung zu berücksichtigen sei, welche von den Br-Atomen und außerdem von den viel zahlreicheren C- und H-Atomen in dem Dibromanthrazenpräparat komme. Demgegenüber sei an die grundlegenden Untersuchungen Barklas über die sekundäre Röntgenstrahlung erinnert; nach ihnen ist die Intensität der sekundären Eigenstrahlung mittelschwerer Elemente wie des Broms mehr denn 100 mal größer als die Intensität der zerstreuten Strahlung aus einer angenähert gleichen Masse leichter Elemente. Ich konnte dieses Resultat Barklas für meine Versuchsbedingungen bestätigen. Als ich nämlich die Dibromanthrazenschicht in der unten beschriebenen

Versuchsanordnung durch eine gleich große Aluminiumscheibe von 1 mm Dicke ersetzte, ergab sich die Intensität von deren sekundärer Röntgenstrahlung kleiner als 1 Proz. der sekundären Strahlung aus Dibromanthrazen. Aus dieser Feststellung folgt zudem, daß die sekundäre zerstreute Strahlung der 0,1 mm dicken Aluminiumscheibe, auf welcher die untersuchte Kristallschicht befestigt war, neben der K-Strahlung der Br-Atome nicht merklich sein konnte.

9

3

1

1)

-

es

n

ie

n

n

r-

en ad

n-

st

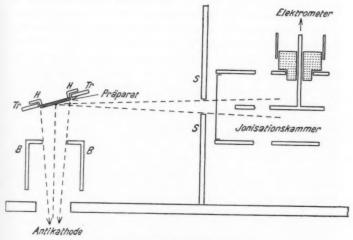
er

rt

at

eh

en



Anordnung zur Intensitätsmessung Fig. 2

Zur Messung der Intensität der Röntgenstrahlung aus Dibromanthrazen wählte ich die aus Fig. 2 ersichtliche Versuchsanordnung. Von der Antikathode einer axial waagrecht liegenden Röntgenröhre fielen die primären Strahlen in lotrechter Richtung nach oben auf das Kristallpräparat; die von diesem in waagrechter Richtung ausgehenden, durch ein Loch in einem Bleischirm tretenden sekundären Strahlen verliefen hinter diesem in einer zylindrischen Ionisationskammer; die in dieser von ihnen hervorgebrachte Ionisation oder genauer die von ihr bedingte und ihr proportionale Stromstärke diente als Maß für die Intensität der sekundären Röntgenstrahlung aus dem Dibromanthrazen.

Die das Präparat tragende Aluminiumscheibe war konzentrisch auf den Halter H aufgeklebt, dessen axialer Schnitt in der Figur gegeben ist. Dieser bestand aus einem 4 mm breiten, 1 mm dicken Kreisring und einem an seinem inneren Rand sitzenden 2 mm hohen Zylinder aus Aluminium. Er war in einen Tisch von folgender Konstruktion eingesetzt. Ein 1,5 mm dicker, 8 mm breiter Kreisring Tr von 13,5 mm innerem Durchmesser diente als unmittelbarer Träger des Kristallhalters H; dieser saß konzentrisch in dem Trägerring Tr und konnte zusammen mit dem Präparat um die senkrecht zum kreisförmigen Präparat in dessen Mittelpunkt stehende Achse entlang einer Kreisteilung auf dem Trägerring gedreht werden.

Der Trägerring Tr besaß zwei waagrechte, senkrecht zur Figurebene stehende Drehzapfen (in der Figur nicht angegeben); diese waren in zwei lotrechten Aluminiumpfeilern von 2.5 mm² Querschnitt gelagert und konnten zusammen mit dem Trägerring und dem Präparat um eine waagrechte Achse senkrecht zur Ebene durch die primären und die sekundären Strahlen (Figurebene) gedreht werden, so daß der Winkel zwischen der Achse der untersuchten sekundären Strahlen aus dem Präparat und der Ebene der Kristallschicht nach Wahl geändert werden konnte. Zur Messung dieses Winkels diente eine kleine Kreisteilung von 1.5 cm Radius aus Aluminium, die fest mit dem einen Trägerpfeiler verbunden war; an ihr entlang glitt ein mit dem einen Zapfen des Trägerringes fest verbundener Zeiger. Die Abmessungen der vorstehenden Konstruktionsteile waren so gewählt, daß die Kristallschicht in der wagerechten Drehachse lag, so daß ihr Mittelpunkt bei Variation des Winkels zwischen ihr und den horizontal laufenden untersuchten sekundären Strahlen ungeändert liegen blieb. Der Abstand dieses Mittelpunktes des Präparates von der oberen Seite der 4 mm dicken Bodenplatte aus Aluminium, welche den Kristalltisch und die übrigen zu ihm gehörigen Apparatteile trug, war 4 cm.

d

Z

Z

g

D

Se

V

ge

ge

ei

88

u

de

A

Zwischen dem Trägerring und dem Loch in der Bodenplatte, durch das die primären Röntgenstrahlen eintraten, war verschiebbar an den zwei Trägerpfeilern ein Zylinder B aus 1 mm dickem Blei mit einer 1 mm dicken, waagrecht liegenden Deckenplatte aus Messing eingeschaltet. Auf diese Platte konnte eine Bleiplatte mit einem konzentrischen Loch gelegt

werden. Das Loch in dieser und in der Deckplatte sowie die Höhenlage des Zylinders konnten so gewählt werden, daß der Querschnitt des primären Röntgenstrahlenbündels die Fläche des Präparates etwas mehr als gerade überdeckte.

Der Entfernung zwischen dem Mittelpunkt des Präparates und dem 6 mm weiten kreisförmigen Loch in dem 2 mm dicken

Bleischirm S betrug 6 cm.

Unmittelbar hinter dem Bleischirm war die Ionisationskammer, ein 20 cm langer, 28 mm weiter Zylinder von 0.75 mm Wandstärke, so aufgestellt, daß seine Achse zusammenfiel mit der mittleren Achse der sekundären Strahlen durch die Mittelpunkte des Präparates und des Loches im Bleischirm S. Die der sekundären Strahlung zugewandte Öffnung des Ionisationszylinders war mit 0,1 mm dickem Aluminiumblech, das andere Ende mit einer Messingkappe von 2 mm Wandstärke verschlossen. Die Messingwand des Zylinders diente als die eine Elektrode der Ionisationskammer, die andere war ein in der Achse des Zylinders angebrachter, 1,5 mm dicker Messingdraht. Die Stütze dieses Drahtes und zugleich die Zuleitung zu ihm bildete ein zweiter Messingdraht; dieser war von der Zylinderwand durch Bernstein isoliert und bis zu dem unmittelbar hinter dem Zylinder stehenden Elektrometer hin von einer geerdeten Schutzhülle aus Messingblech umgeben.

Zur Messung der Stärke des Stromes in der Ionisationskammer diente ein Lutzsches Saitenelektrometer¹) neuer Form (Lieferant Firma M. Th. Edelmann & Sohn in München). Dessen Schneiden waren auf ± 100 Volt geladen, die Saite selbst war mit dem Draht im Innern der Ionisationskammer verbunden; deren Zylinderwand wurde auf 120 Volt Spannung aus einer Anodenbatterie, deren zweiter Pol geerdet war, gehalten. Die Beobachtungen wurden in folgender Weise vorgenommen. Zunächst wurde die Röntgenröhre auf die gewählte Spannung und Stromstärke einreguliert und ungefähr eine Minute in Betrieb gehalten, während die Elektrometersaite geerdet war. Dann wurde die Erdung aufgehoben und unter steter Beobachtung der Konstanz der Stromstärke in der Röntgenröhre 30 Sek. lang die Aufladung der Saite im Spiel gelassen; nach 30 Sek. wurde der in dieser Zeit erreichte Ausschlag des Elektrometers abgelesen. Derartige Ablesungen

¹⁾ C. W. Lutz, Phys. Zeitschr. 24, S. 166, 1923.

wurden abwechselnd für den Fall gemacht, daß die Achse der Nadeln der Dibromanthrazenkristalle waagrecht stand, also mit der Achse der von ihnen in die Ionisationskammer emittierten K-Strahlung der Br-Atome einen Winkel von 90° bildete, und für den Fall, daß die Nadelachse einen kleineren Winkel mit der Emissionsrichtung, nämlich den zwischen der Ebene der Kristallschicht und der Emissionsrichtung liegenden Winkel bildete. Die beiden Einstellungen konnten rasch und leicht hintereinander gemacht werden, indem der Halter des Präparates zusammen mit diesem bei unveränderter Stellung des Trägerringes in diesem aus der einen Lage (Nadelachse waagrecht) in die andere Lage (Nadelachse in der lotrechten Ebene durch die untersuchten sekundären Strahlen) gedreht wurde. zwei Einstellungen unterschieden sich hinsichtlich der Intensität der sekundären Röntgenstrahlung in nichts voneinander als in der Lage der Nadelachse (Achse senkrecht zur Symmetrieebene der Kristallstruktur) gegen die Emissionsrichtung der in der Kammer beobachteten Strahlung. Wenn also die Intensitäten der Strahlung in für die zwei Einstellungen verschiedene Werte besaßen, so durfte der Grund des Unterschiedes in einer Axialität der Emission der zur Beobachtung gelangenden K-Strahlung des Br-Atoms gesucht werden.

Die vorstehenden Beobachtungen wurden z. B. für einen Winkel von 10° zwischen der Achse der Kristallnadeln und der Emissionsrichtung der sekundären K-Strahlung in zwei Reihen durchgeführt, einmal an demjenigen Kristallpräparat, bei dem die Breitseite der Kristallnadeln parallel der sie tragenden Aluminiumscheibe lag, und einmal an demjenigen Präparat, bei dem die Breitseite der Nadeln senkrecht zu dieser Scheibe stand. Bei beiden Präparaten ergab sich der gleiche prozentische Unterschied zwischen der Strahlung senkrecht zur Achse der Kristallnadeln und der Strahlung in einem Winkel von 10° gegen diese Achse. In beiden Fällen ergab sich nämlich die Intensität der Strahlung senkrecht zur Nadelachse um rund 20 Proz. der Intensität der Strahlung von 10° Neigung gegen die Nadelachse größer als diese Intensität.

d

d

iı

k

j€

ZI

st

de

0

re

Die quantitative Übereinstimmung der Axialität der K-Strahlung der Br-Atome aus Dibromanthrazen für die zwei gekennzeichneten kristallographischen Lagen der Kristallnadeln läßt drei wichtige Folgerungen ziehen. Erstens folgt aus ihr,

daß es die zur Symmetrieebene der Dibromanthrazenkristalle senkrecht stehende Achse ist, in bezug auf welche die räumliche Verteilung der Intensität der K-Strahlung der Br-Atome auf verschiedene Emissionsrichtungen angeordnet ist. Zweitens läßt sich aus ihr schließen, daß diese Axialität der sekundären Röntgenstrahlung nicht ein Effekt der Absorption infolge der Verschiedenheit der Abmessungen der Kristallnadeln in verschiedenen Achsen ist. Was die Absorption der sekundären K-Strahlung der Br-Atome in den Dibromanthrazenkristallen selbst betrifft, so hat man sich daran zu erinnern, daß diese Absorption verhältlich gering ist, da die selektive Absorption erst unterhalb der etwas kleineren Wellenlänge der K-Absorptionsbande ins Spiel tritt.

Die quantitative Übereinstimmung der Axialität der K-Strahlung der Br-Atome aus Dibromanthrazen, für zwei kristallographische Orientierungen der Kristallnadeln läßt drittens folgern, daß die beobachtete Axialität nicht durch Interferenz der sekundären Strahlen im Kristallgitter verursacht sein kann. Die von dem einzelnen Atom kommende, durch das Kristallgitter laufende Strahlung erfährt in einem Bruchteil der Zahl der vorkommenden Fälle eine Ablenkung oder Streuung aus ihrer anfänglichen Richtung in einzelne, durch die Kristallstruktur bestimmte Interferenzrichtungen; für eine jede Emissionsrichtung tritt also durch diese "Interferenzstreuung" eine gewisse Schwächung der emittierten Strahlung ein. Wenn nun diese Schwächung für verschiedene Emissionsrichtungen bezogen auf eine ausgezeichnete Achse der Kristallstruktur für eine bestimmte Orientierung der Kristallschicht verschieden groß ist, so ergibt sich eine Axialität der Intensität in bezug auf diese Achse. Eine derartige, durch die Interferenz verursachte Axialität der Intensität müßte indes für kristallographisch verschiedene Orientierungen der Kristallschicht erheblich verschiedene Werte haben. Da dies jedoch im Falle des Dibromanthrazens nicht zutrifft, so ist zum mindesten sehr wahrscheinlich, daß die beobachtete Übereinstimmung der Axialität für die zwei verglichenen kristallographischen Lagen ihren Grund in der Gleichheit der Lage der Achsen der Br-Atome in den zwei kristallographischen Orientierungen hat. Allerdings ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die Axialität der Emission der K-Strahlung durch

r

e

t

el h

n

er

ei

ln

ır,

achsenparallel gestellte Atome quantitativ durch die Interferenzstreuung im Kristallgitter modifiziert wird. Aus diesem Grunde erscheinen die röntgenographische Untersuchung der Struktur des Dibromanthrazens und die Untersuchung der Streuung von Röntgenstrahlen durch Kristalle dieser Substanz um so mehr wünschenswert, als durch die vorliegende Untersuchung auch die Frage aufgeworfen wird, ob die Axialität der Atomstruktur auch in dem Vorgang der Streuung von Röntgenstrahlen sich ausdrückt. Leider fehlen meinem Laboratorium die für solche Untersuchungen notwendigen Hilfsmittel.

An dem Präparat, bei welchem die Breitseite der Kristallnadeln senkrecht zu der sie tragenden Aluminiumscheibe stand, habe ich den Unterschied der Intensität in einer Achse senkrecht zur Nadelachse und der Intensität in einem kleineren Winkel gegen die Nadelachse für verschiedene Werte dieses Winkels ermittelt. Der prozentische Unterschied der zwei verglichenen Intensitäten ergab sich für einen Winkel von 10° zu 20 Proz., für 20° zu 10 Proz., für 30° zu 7 Proz., für 40° zu 5 Proz. Diese Zahlenwerte sind nicht als streng quantitativ, sondern nur als angenähert zu nehmen, da gemäß dem gewählten Durchmesser des Loches im Bleischirm und seinem Abstand vom Präparat das Winkelfeld der sekundären Strahlung beträchtlich war. Immerhin lassen die vorstehenden Zahlen die Feststellung zu, daß die Intensität der K-Strahlung zwar in dem Winkelfeld von 0° bis ungefähr 40° rund um die Nadelachse von der Intensität senkrecht zu dieser merklich verschieden ist, daß aber dieser Unterschied mit wachsendem Winkel rasch klein wird.

K

V

d

bi

ZI

ei

el

de

m

ka

SI

We

ion

ZW

Die vorstehenden Zahlenwerte habe ich für Spannungen zwischen 30 und 60 kV an der Röntgenröhre erhalten; sie variierten nicht merklich mit der Spannung, also mit der Wellenlänge der primären Röntgenstrahlen innerhalb des untersuchten Intervalls. Ob diese Unabhängigkeit der Axialität der Intensität auch für kleinere Spannungswerte gilt, insbesondere für Werte, die nur wenig größer als die Anregungsspannung der K-Strahlung des Br-Atoms (13,5 kV) sind, konnte ich aus Mangel an den hierzu benötigten Mitteln nicht untersuchen.

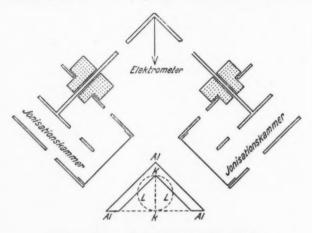
4. Beobachtungen über die Axialität der Polarisation

Nachdem die Axialität der Intensität der K-Strahlung der Br-Atome aus Dibromanthrazenkristallen festgestellt war,

erhob sich die Frage, ob diese Strahlung auch eine ausgezeichnete Achse für ihre Polarisation besitzt. Zur Beantwortung dieser Frage wendete ich die von Barkla aufgefundene Erscheinung an, daß die Intensität der sekundären zerstreuten Röntgenstrahlung in einer Achse senkrecht zur Achse des elektrischen Feldes im primären, der Zerstreuung unterliegenden Strahl erheblich größer ist als die Intensität parallel der Achse des elektrischen Feldes. Es war gemäß dieser Erscheinung zu untersuchen, ob die sekundären K-Strahlen aus Dibromanthrazenkristallen senkrecht zu einer ausgezeichneten Achse der Kristalle parallel dieser Achse in größerer Intensität als senkrecht zu ihr zerstreut werden. Von vornherein war zu erwarten, daß die Achse der Polarisation der sekundären K-Strahlen in einer bestimmten Beziehung zu der Achse der Intensitätsverteilung, also zu der Achse der Kristallnadeln stehen werde, daß also die Intensität der tertiären Strahlen, welche aus der Zerstreuung der sekundären K-Strahlen des Dibromanthrazens entstehen, in einer Achse senkrecht zur Achse der Kristallnadeln eine etwas größere oder kleinere Intensität besitzen als in einer dazu angenähert parallelen Achse.

Gemäß der vorstehenden Überlegung wählte ich folgende Differentialmethode zur Untersuchung der Polarisation. Das von dem Präparat in der Anordnung der Fig. 2 ausgehende sekundäre K-Strahlenbündel fällt hinter dem Bleischirm in symmetrischer Teilung auf zwei dachförmig unter 45° Neigung gegen die Waagrechte aufgestellte, 4 mm dicke Aluminiumplatten; die an diesem auftretenden zerstreuten (tertiären) Strahlenbündel. welche beide senkrecht zu dem einfallenden sekundären Strahlenbündel stehen und in senkrechter Lage zueinander symmetrisch zur Lotrechten unter je 45° nach oben laufen, werden je von einer Ionisationskammer aufgefangen; die inneren Drahtelektroden der zwei vollkommen gleichen Kammern sind mit der Nadel des symmetrisch zu ihnen aufgestellten Elektrometers verbunden; die Außenwände der zwei Ionisationskammern sind dagegen auf entgegengesetzten, gleich hohen Spannungen (± 120 Volt) gehalten. Bei dieser Anordnung werden die inneren Elektroden der zwei Kammern unter der ionisierenden Wirkung der in ihnen verlaufenden zerstreuten Strahlen entgegengesetzt aufgeladen; sind die Intensitäten der zwei tertiären Strahlenbündel in den Kammern gleich groß, so bleibt die Aufladung des Elektrometerfadens trotz der ionisierenden Wirkung der tertiären Strahlen Null; sind die Intensitäten jedoch voneinander verschieden, so zeigt das Elektrometer einen mit der Zeit anwachsenden Ausschlag von dem Vorzeichen der Ladung desjenigen Zylinders, in welchen die intensivere Strahlung von den Aluminiumplatten her gestreut wird.

In Fig. 3 ist ein Teil der vorstehenden Versuchsanordnung veranschaulicht, nämlich derjenige Teil, welcher hinter dem



Anordnung zur Beobachtung der Polarisation Fig. 3

fan

b

.de

2

ei

ha

al

kl Bı

die

fü

tro

Bleischirm in Fig. 2 an Stelle der einen Ionisationskammer für den Zweck der differentiellen Messung der Intensität der tertiären Strahlen eingesetzt ist. Die Zeichenebene der Fig. 3 ist in 4 cm Abstand von dem Bleischirm in Fig. 2 senkrecht zur Achse des sekundären Strahlenbündels zu denken, das von dem Präparat durch das Loch im Bleischirm läuft. Dieses Loch LL ist in der Figur gestrichelt dargestellt. Al-Al-Al ist der Schnitt durch die zwei 4 mm dicken Aluminiumplatten, KK ihre nach dem Loch LL zu geneigt laufende Grenzkante. Auf jede der zwei Platten fällt je eine Hälfte des durch das Loch im Schirm kommenden Bündels der sekundären K-Strahlen

angenähert unter 45° auf und wird zu einem kleinen Teile in den Platten zerstreut. Aus den tertiären Strahlen, welche angenähert senkrecht zum sekundären Strahlenbündel zerstreut werden, werden diejenigen zwei Bündel, welche angenähert 45° Neigung gegen die Waagrechte haben, je von einer Ionisationskammer aufgefangen. Die zwei Kammern haben die an Hand der Fig. 2 beschriebene Konstruktion, sind genau gleich und symmetrisch zu dem sekundären Strahlenbündel unter 450 Neigung ihrer Achse gegen die Waagrechte aufgestellt: die von geerdeten Schutzhüllen umgebenen Zuleitungen zu ihren inneren Drahtelektroden sind verbunden mit dem Faden des Elektrometers, das symmetrisch zur ganzen Anordnung unmittelbar vor den zwei Ionisationskammern aufgestellt ist. Das Elektrometer und die Zuleitungen zu seinem Faden sind durch Bleischirme, die in der Figur nicht angegeben sind, vor der ionisierenden Wirkung der sekundären und tertiären Strahlen geschützt.

Die Untersuchung der Polarisation der sekundären Röntgenstrahlung aus einem Kristall nach der vorstehenden Methode scheint auf den ersten Blick keine Schwierigkeiten zu bieten. In Wirklichkeit ergeben sich aus der geringen Intensität der tertiären zerstreuten Strahlen große Schwierigkeiten; der untersuchte Effekt liegt bereits an der Grenze der Leistungsfähigkeit der von mir gewählten Methode. Obwohl der Durchmesser des Loches im Bleischirm (Fig. 2) von 6 auf 14 mm zwecks Vergrößerung des Querschnittes des sekundären Strahlenbündels erhöht wurde, erreichte der Elektrometerfaden infolge der Ionisierung durch die tertiären Strahlen in den zwei auf gleiche Spannung geladenen Ionisationskammern erst in 15 Min. 2 Skalenteile, während das sekundäre Strahlenbündel in einer einzigen Kammer in der Anordnung nach Fig. 2 in 30 Sek. einen Ausschlag von mehr als 10 Skalenteilen hervorgebracht hatte. Die Intensität der tertiären zerstreuten Strahlen war also unter den von mir gewählten Bedingungen mehr als 300 mal kleiner als die Intensität der sekundären K-Strahlung der Br-Atome. Mit Rücksicht auf die geringe Ionisierung durch die tertiären Strahlen in den Ionisationskammern mußte ich für sehr gute Isolation in meiner Versuchsanordnung sorgen, insonderheit die Luft in dem Beobachtungsraum künstlich trocknen. Außerdem war es notwendig, die Zahl der Beob-

98

11

n,

e.

as

en

achtungen zu häufen und sie an zeitlich auseinanderliegenden Tagen zu wiederholen, um so eine gewisse Sicherheit dafür zu gewinnen, daß der untersuchte Effekt nicht bloß durch Beobachtungsfehler vorgetäuscht war, sondern eine Eigenheit der Emission der K-Strahlung aus Dibromanthrazen ist.

Der Gang meiner Beobachtungen war folgender. Trägerring des Kristalltisches in Fig. 2 wurde so gedreht, daß die Ebene der Kristallschicht einen Winkel von 70° mit der Waagrechten bildete; dieser Winkel blieb während der Beobachtungen ungeändert. In dem so festgestellten Trägerring wurde der Halter der Kristallschicht einmal so gedreht, daß die Achse der Kristallnadeln angenähert parallel dem positiv geladenen Ionisationszylinder lief: dann wurde die Röntgenstrahlung in Gang gesetzt und der Elektrometerausschlag in 15 Min. abgelesen. Darauf wurde der Halter der Kristallschicht so gedreht, daß die Achse der Kristallnadeln angenähert parallel dem negativ geladenen Ionisationszylinder lief, und nach einer Pause von 15. Min. der Ausschlag des Elektrometers unter der Wirkung der Röntgenstrahlung in 15 Min. für diese Stellung der Kristallschicht ermittelt. In dieser Weise wechselten die zwei Einstellungen der Kristallschicht und der zugeordneten Ablesungen am Elektrometer in einzelnen Versuchsreihen miteinander ab.

3

d

fi

fi

te

ur ter

SC

dä

de

die

Ac

pa

de

bil

inc

de

we

K-

em

fol

Für jede der zwei gekennzeichneten Einstellungen der Kristallschicht in bezug auf die zwei Ionisationszylinder wurde aus dem sekundären K-Strahlenbündel an den zwei Aluminiumplatten ie ein Bündel in den der Kristallnadelasche parallelen Zylinder und gleichzeitig je ein Bündel in den zu dieser Achse orthogonalen Zylinder gestreut. Waren die Ausschläge des Elektrometers für die zwei Stellungen gleich groß, so durfte daraus gefolgert werden, daß die Intensitäten der zwei tertiären Strahlenbündel in den zwei Zylindern gleich groß waren und daß darum das sekundäre K-Strahlenbündel, das von den Kristallnadeln ausging, unpolarisiert war. Waren dagegen die Elektrometerausschläge verschieden groß, so war daraus zu folgern, daß die sekundäre K-Strahlung polarisiert war, und zwar stand die elektrische Achse überwiegender Intensität in dem sekundären Strahlenbündel senkrecht zur Achse desjenigen Ionisationszylinders, in welchem die Intensität und damit die Ionisierung größer war.

Die Beobachtung ergab einen Unterschied der Elektrometerausschläge für die zwei gekennzeichneten Stellungen der Kristallschicht, und zwar ließ sich aus dem Vorzeichen des Unterschiedes und der Zylinderladungen feststellen, daß bei jeder Stellung die Intensität der tertiären Strahlen in demjenigen Ionisationszylinder größer war, welcher orthogonal zur Achse der Kristallnadeln war. Hieraus folgt, daß die elektrische Achse der überwiegenden Intensität der K-Strahlung aus den Nadeln des Dibromanthrazens parallel der Nadelachse liegt.

Über die Größe dieser Polarisation unter den von mir gewählten Bedingungen seien folgende Angaben gemacht. Aus 34 Ablesungen am Elektrometer für die zwei angegebenen Stellungen der Kristallschicht ergab sich als Mittel der Differenz der Ausschläge 0,33 Skalenteil, also 0,16 Skalenteil Differenz für die Stromstärken in den zwei Zylindern für eine jede Stellung; die Ionisierungsstromstärke in den zwei Zylindern für positive und negative Ladung war im Mittel 2,05 Skalenteil, also 1 Skalenteil für einen Zylinder. Hieraus folgt, daß die Intensität der tertiären Strahlung orthogonal zur Achse der Kristallnadeln, demnach die Intensität der sekundären Strahlung, deren elektrische Achse angenähert parallel der Nadelachse liegt, um etwa 16 Proz. der mittleren Intensität größer ist als die Intensität, welche elektrisch senkrecht zur Achse der Kristallnadeln schwingt. Und zwar steht die Fortpflanzungsachse der sekundären K-Strahlung, für welche die vorstehende Angabe über den Polarisationsgrad gilt, angenähert senkrecht auf der Achse der Kristallnadeln. Wie nämlich aus der früheren Angabe über die Neigung der Ebene der Kristallschicht folgt, bildete die Achse der Kristallnadeln mit der Achse des ihr angenähert parallelen Zylinders einen Winkel von 10°, die Figurenachse des sekundären, zur Untersuchung gelangenden Strahlenbündels bildete darum mit der Nadelachse einen Winkel von 80°; da indes die Winkelöffnung dieses Bündels entsprechend der Größe des Loches im Bleischirm beträchtlich war, so kann gesagt werden, daß die auf Polarisation untersuchten sekundären K-Strahlen angenähert senkrecht zur Achse der Kristallnadeln emittiert wurden.

Zu den vorstehenden quantitativen Angaben sei noch folgende Bemerkung gefügt. Die vorstehenden Werte habe ich für eine Spannung von 30—60 kV an der Röntgenröhre

erhalten. Ob der Polarisationsgrad der sekundären K-Strahlen angenähert senkrecht zur Nadelachse etwas mit der Wellenlänge, insbesondere in der Nähe der K-Absorptionskante variiert, konnte ich aus Mangel an Mitteln nicht untersuchen.

Die vorstehende Aussage über die Axialität der Polarisation der sekundären Strahlung gilt für die Emission der K-Strahlung. insbesondere der Linie Ka, welche dem Fall eines Elektrons aus der zweituntersten Elektronenschale in die unterste Schale der Hülle des Br-Atoms zugeordnet ist. Es liegt nun die Frage nahe, ob sich auch in dem Vorgang der Absorption von primären Röntgenstrahlen, welcher ein Elektron der untersten Schale aus dem Atom herauswirft, eine Axialität der Polarisation zeigt. Zu einer ersten Antwort auf diese Frage stellte ich folgende Beobachtung an. Von den zwei oben beschriebenen Kristallpräparaten wurde das eine (Breitseite der Kristallnadeln parallel der Schichtebene) in den Trägerring (Fig. 2) eingesetzt, und zwar so, daß die Achse der Kristallnadeln waagerecht stand und die Ebene der Kristallschicht 45° gegen die Wagerechte geneigt war; das zweite Präparat (Breitseite der Nadeln senkrecht zur Schichtebene) wurde auf die Deckenplatte des Zylinders BB konzentrisch mit deren Loch gelegt. Die Intensität der von dem oberen Präparat ausgehenden sekundären Strahlung wurde mit der in Fig. 2 dargestellten Anordnung für zwei Lagen des unteren Präparates in bezug auf das obere gemessen, einmal für den Fall, daß die Nadelachse in der unteren Kristallschicht parallel der Nadelachse in der oberen Schicht stand, und einmal für den Fall, daß die zwei Nadelachsen orthogonal zueinander lagen. War eine Axialität der Polarisation in der Absorption vorhanden, dann mußte die Intensität der sekundären Strahlung aus der oberen Kristallschicht im Falle der Parallelität der Nadelachsen etwas kleiner sein als im Falle der Orthogonalität der Achsen, da in jenem Falle die zum oberen Präparat gelangende und hier gemäß ihrer Polarisation überwiegend absorbierte primäre Strahlung beim Durchgang durch das untere Präparat stärker geschwächt war als im Falle der Orthogonalität. Ein Unterschied der Intensitäten der sekundären Strahlungen aus dem oberen Präparat in den zwei Fällen durfte also im Sinne einer bevorzugten Absorption einer parallel oder senkrecht zur Nadelachse stehenden Schwingung der primären Strahlen gedeutet werden. Die Beobachtung ergab

F

u

li

k

d

je

ZI

h

SI

b

W

D

ir

ei

S

zunächst eine etwas größere Intensität der sekundären Strahlung aus dem oberen Präparat für den Fall der Parallelität der zwei Nadelachsen, also gerade das Umgekehrte des als möglich Erwarteten. Ich erkannte indes rasch den Grund dieser Erscheinung in einer Fehlerquelle: von dem unteren Präparat konnte sekundäre Strahlung in die Ionisationskammer gelangen, sie war gemäß der oben untersuchten Axialität der Intensität für den Fall der Parallelität (Emission unten senkrecht zur Nadelachse) intensiver als in dem Falle der Orthogonalität (Emission unten wenig geneigt zur Nadelachse). Als ich die von dem unteren Präparat nach der Ionisationskammer laufende sekundäre Strahlung abschirmte, ging die Stromstärke in der Kammer ungefähr um 50 Proz. zurück und gleichzeitig verschwand der Unterschied der Intensitäten für die zwei verglichenen Fälle. Innerhalb der Genauigkeit der von mir gewählten Methode ist also für 30-60 kV Spannung primärer Röntgenstrahlung eine Axialität der Polarisation in der Absorption in Dibromanthrazenkristallen nicht vorhanden. Bei der Würdigung dieses Ergebnisses hat man zu beachten, daß es für die Absorption eines ausgedehnten Wellenlängenbereiches unterhalb der Wellenlänge der K-Absorptionskante (13,5 kV), vor allem für erheblich kürzere Wellenlängen gilt. Es ist möglich, daß für die Absorption von Wellenlängen, die nur wenig kürzer als diejenige der Absorptionskante sind, eine Axialität der Polarisation sich zeigt.

5. Beobachtungen an Dibrombensol

Wie Fig. 4 erkennen läßt, besitzt das Molekül des Para-Dibrombenzols gemäß der Auffassung der Chemiker ähnlich demjenigen des Dibromanthrazens eine Symmetrieebene senkrecht zur Achse durch die beiden Br-Atome. Aus diesem Grunde hatte ich Dibrombenzol zunächst in die Aufgabe meiner Untersuchungen einbezogen. Da ich aber glaubte, daß Dibrombenzol ebenso wie Benzol in rhombischen Kristallen auftrete, wollte ich von seiner Untersuchung absehen. Hr. Prof. Dr. Steinmetz (Technische Hochschule München) machte mich indes darauf aufmerksam, daß Para-Dibrombenzol abweichend von Benzol monoklin kristallisiert, und zudem stellte er mir eine mehrere Quadratzentimeter große, etwa 0,5 mm dicke Schicht von unmittelbar aneinandergereihten, parallel ge-

stellten Dibrombenzolkristallen her. An diesem Präparat führte ich in genau derselben Weise wie für Dibromanthrazen eine Untersuchung über eine etwaige Axialität der Intensität und der Polarisation der sekundären K-Strahlung der Br-Atome in bezug auf die Achse senkrecht zur Symmetrieebene der Kristalle durch. Das Ergebnis war sowohl für die Axialität der Intensität wie für die Axialität der Polarisation ein negatives.

b

fe

k

b

k

E ba so Iri di A sa Al A:

di

M

At

hü

ge

eir

au

kle

un

ste

Fa

in

ges

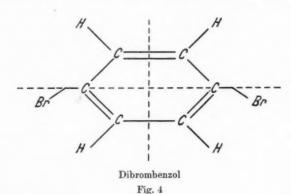
At

Di

K-

der

Der Grund für das Fehlen der Axialität der sekundären Röntgenstrahlung aus Dibrombenzolkristallen dürfte darin



liegen, daß die Achsen der Moleküle in diesen Kristallen nicht alle parallel einer und derselben ausgezeichneten Achse im Kristall sind. Auf diesen Grund mag auch der Unterschied von den Dibromanthrazenkristallen hinsichtlich der Abmessungen der einzelnen Kristalle zurückgehen. Während die Dibromanthrazenkristalle lange schmale dünne Nadeln sind (Nadelachse senkrecht zur Symmetrieebene), sind die Dibrombenzolkristalle ziemlich ausgedehnte, bis zu 1 mm dicke Tafeln (Abmessung senkrecht zur Symmetrieebene etwas kleiner als parallel dieser).

Die Feststellung des Fehlens der Axialität der K-Strahlung der Br-Atome bei dem Kristall des Dibrombenzols ist unter zwei Gesichtspunkten wertvoll. Erstens folgt aus ihr, daß das Auftreten der Axialität in meinen Beobachtungen an Dibromanthrazen nicht durch eine in der Methode liegende

Fehlerquelle vorgetäuscht sein kann, da die gleiche Methode beim Dibrombenzol die neue Erscheinung nicht liefert. Zweitens folgt aus ihr, daß diese Erscheinung nicht primär durch die kristallographischen Symmetrieeigenschaften eines Kristalles bedingt ist, da sie bei der einen Substanz fehlt, bei der anderen auftritt, obwohl die Kristalle der beiden derselben Symmetrieklasse angehören.

6. Folgerungen und Aufgaben

Gemäß der bis jetzt vorliegenden Erfahrung erscheinen die Frequenzen, welche den an der Oberfläche der Atomhülle der Elemente liegenden Elektronen zuzuordnen sind, im sichtbaren und ultravioletten Spektrum. Die Emission und Absorption dieser Frequenzen wird hinsichtlich der Axialität der Intensität und der Polarisation von Kraftfeldern beeinflußt, die von außen her an die Oberflächenelektronen herantreten. Aus diesem Grunde kann man aus einer Axialität der Polarisation solcher Frequenzen, sei es in der Emission oder in der Absorption, bei Kristallen keinen zwingenden Schluß auf eine Axialität der Atomstruktur ziehen; die beobachtete Axialität kann nämlich auch ausschließlich durch die Axialität der Felder bedingt sein, welche entsprechend der Kristallstruktur in dieser die Bindung von Atom zu Atom oder von Molekül zu Molekül bewirken.

Bei den Atomen der schweren Elemente, z. B. beim Br-Atom liegen unterhalb der Oberflächenelektronen in der Atomhülle mehrere konzentrische Elektronenschalen, so beim Br-Atom gemäß den Entwicklungen in meiner Atomstrukturschrift, eine aus 10 Elektronen bestehende Ni-Schale, unter dieser eine aus 8 Elektronen bestehende Ne-Schale, unter dieser eine kleinere, ebenfalls aus 8 Atomen bestehende Ne-Schale und unter dieser am Boden der Atomhülle eine aus 2 Atomen bestehende He-Schale. Es leuchtet ohne weiteres ein, daß die Fallbewegung eines Elektrons aus der untersten Ne-Schale in die He-Schale nicht eine Axialität durch die Felder vorgeschrieben erhalten kann, welche an der Oberfläche des Atoms die Bindung mit benachbarten Atomen herstellen. Die Axialität dieser Fallbewegung und damit der Emission der K-Strahlung des betrachteten Atoms dürfen wir darum als eine der Struktur des Atoms zukommende Eigenschaft nehmen und

11

ül

lie

ac

gi

di m

SU

W

de

U

be

VC

da

be

K

sin

N

de

ge

m

sc

VO

ge

ih

de

Acist

Va

aus dem Auftreten der Axialität der Intensität und der Polarisation der sekundären K-Strahlung der Br-Atome aus Dibromanthrazenkristallen folgern, daβ die Elektronen der Hülle des Br-Atoms in bezug auf eine ausgezeichnete Achse in bestimmten Gleichgewichtslagen angeordnet sind. Die Axialität der Anordnung der Gleichgewichtslagen, zwischen denen bei der Emission der K-Strahlung die Schwankung der Elektronen erfolgt, ist die erste und grundlegende Voraussetzung für die Axialität dieser Strahlung; würden die Ladungen der konzentrischen Elektronenschalen kugelsymmetrisch um das Atomzentrum angeordnet sein, so wäre eine Axialität der Emission der K-Strahlung unmöglich.

Die zweite Voraussetzung für die Beobachtbarkeit der Axialität der Emission der K-Strahlung ist, daß die emittierenden Atome axial wenigstens angenähert parallel gestellt sind. Aus dem Auftreten der Axialität der sekundären K-Strahlung aus Dibromanthrazen läßt sich darum folgern, daß in dem Kristall dieser Substanz die Achsen der Br-Atome wenigstens angenähert parallel gestellt sind. Und aus dieser Folgerung läßt sich weiter schließen, daß in dem Dibromanthrazenkristall die chemischen Moleküle mit mindestens einer Achse, nämlich der Br, Br-Achse, parallel gestellt und zudem innerhalb eines jeden Moleküls die Br-Atome axial festgelegt sind. Dies ist nur möglich, wenn das Valenzfeld, welches die chemische Bindung des einzelnen Br-Atoms an das ihm zugeordnete C-Atom bewirkt, eine bestimmte, in der Bindung festgelegte Achse besitzt und wenn zudem die Achse des Valenzfeldes wenigstens angenähert parallel der Achse ist, welche die Anordnung der Elektronen im Innern der Atomhülle bestimmt.

Die Erfahrung über die Frequenzen der Röntgenserien gibt uns Kunde von dem Vorhandensein bestimmter Lagen der Elektronen in der Atomhülle, welche durch bestimmte Energiewerte charakterisiert sind, deren Differenzen durch die Frequenzen der Röntgenserien gegeben werden. Die Erscheinung der Axialität der Emission der K-Strahlung läßt uns eine Eigenart der Anordnung der Lagen der Elektronen am Boden der Atomhülle erkennen, die Gruppierung der Fallbewegungen um eine ausgezeichnete Atomachse und außerdem eine feste Beziehung zwischen einer Valenzfeldachse an der Atomoberfläche und der Hauptachse im Innern der Atomhülle,

Die Atomstrukturen der chemischen Elemente stimmen in den Grundzügen überein, so in dem Vorkommen eines positiv geladenen Kernes und einer ihn umgebenden Hülle von Elektronen. Es ist darum zu erwarten, daß die Axialität der Struktur der Hülle, welche sich aus der beschriebenen neuen Erscheinung für das Br-Atom folgern läßt, auch den Atomstrukturen der übrigen schweren Elemente eigentümlich ist. Die grundsätzliche Bedeutung der an Dibromanthrazenkristallen beobachteten Erscheinung ist so groß, daß ich sie erst dann endgültig als real nachgewiesen erachten kann, wenn sie noch an weiteren Elementen festgestellt ist. Ich möchte darum die von mir gegebene Deutung meiner Beobachtungen nur mit dem Vorbehalt ihrer Bestätigung durch weitere Untersuchungen mitteilen.

3

r

n

n

e

S

Es mag nun mancher Leser fragen, warum ich die neue Erscheinung außer an Dibromanthrazen nicht noch an anderen Kristallen für andere Elemente als Brom aufgesucht habe. Wer sich in die eingangs mitgeteilten Gesichtspunkte hineindenkt, nach denen die Wahl der Kristalle für die vorliegende Untersuchung zu treffen war, und außerdem die Schwierigkeit berücksichtigt, für gewisse Substanzen gut ausgebildete Kristalle von größeren Abmessungen zu erhalten, wird entschuldigen, daß ich vorderhand meine Beobachtungen auf Dibromanthrazen beschränkt habe. Die Zahl der hierfür in Betracht kommenden Kristalle ist jedenfalls vorderhand sehr klein. Vermutlich sind in dem Kristall des im trigonalen System kristallisierenden Natriumperjodats die chemischen Moleküle und die Achsen der Jodatome parallel gestellt. Ich hätte darum solche Kristalle gerne untersucht; ich konnte sie indes trotz mehrfacher Bemühung von keiner Seite erhalten. Hr. Prof. Steinmetz, mit dem ich die Wahl geeigneter Kristalle wiederholt besprach, schlug mir Quecksilberchlorür, Hg2Cl2 und Titandioxyd, TiO2, vor. Beide Substanzen kristallisieren im tetragonalen System; gemäß dem röntgenographischen Befund sind in den Pyramiden ihrer Kristalle die Achsen der chemischen Moleküle alle parallel der kristallographischen Hauptachse; darum mögen im Kristall des Quecksilberchlorürs die Achsen der Hg-Atome alle dieser Achse parallel sein. Ob dies auch beim Titandioxyd der Fall ist, läßt sich nicht mit Bestimmtheit vermuten, da die vier Valenzachsen des Ti-Atoms gegen die Hauptachse des Atoms vermutlich gleich geneigt sind und seine Bindung an zwei O-Atome vielleicht nicht einen bestimmten Winkel zwischen Ti-Atomachse und Molekülachse vorschreibt. Leider sind größere, gut ausgebildete Kristalle der zwei genannten Substanzen nicht ohne weiteres im Handel zu haben. Darum habe ich zunächst von ihrer Untersuchung absehen müssen. Aber sowie ich sie durch die freundliche Bemühung von Hrn. Prof. Steinmetz erhalten haben werde, will ich ihre Untersuchung nachholen. Freilich muß ich diese auf alle Fälle bis zu den Wintermonaten zurückstellen, da in den Sommermonaten elektrostatische Arbeiten in meinem Laboratorium infolge störender Feuchtigkeit nicht möglich sind.

In der vorstehenden Untersuchung ist zur axialen Parallelstellung von Atomen, deren K-Strahlung auf Axialität untersucht werden soll, die Ordnung durch den Einbau in eine Kristallstruktur benutzt. Man kann daran denken, zur axialen Parallelstellung von Atomen das elektrische oder magnetische Feld zu benutzen. Da für die Beobachtbarkeit der neuen Erscheinung axiale Parallelstellung für den größten Teil der in Betracht kommenden Atome in einem Aggregat zu fordern ist, so dürfte für einen derartigen Versuch vorderhand nur die Magnetisierung des Eisens im Zustand der Sättigung in Betracht kommen. Wenn in ihm die Achsen der Fe-Atome durch das übergelagerte magnetische Feld parallel dessen Achse gestellt sind, dann ist für die Emission der K-Strahlung des Fe-Atoms aus magnetisiertem Eisen die in der vorstehenden Untersuchung beschriebene Axialität zu erwarten. Zur Ausführung dieses Versuches fehlen mir in meinem Laboratorium leider die dazu nötigen Hilfsmittel.

Für die kristallographische Beratung und Unterstützung, welche ich im Verlauf der vorliegenden Untersuchung von Hrn. Prof. Dr. Steinmetz erfuhr, sage ich ihm auch an dieser Stelle verbindlichen Dank. In finanzieller Hinsicht wurde sie mir von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durch Bewilligung von Hilfsmitteln ermöglicht.

Großhesselohe-München, 6. Juni 1930.

(Eingegangen 14. Juli 1930)

Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur IX. Die Axialität der Valenzfelder des Kohlenstoff- und Stickstoffatoms Von J, Stark

I

ei en d bee

f.

n

e

<u>|</u>-

d

g

ıt

e

ı.

e

t

-

e

n

1

r

(Mit 6 Figuren)

Inhaltsverzeichnis: 1. Einleitung, die feste räumliche Anordnung der Atome innerhalb eines chemischen Moleküls. — 2. Folgerungen aus der asymmetrischen und der ringförmigen Bindung des Kohlenstoffatoms. — 3. Physikalische Deutung der chemischen Erfahrung der Axialität der Valenzfelder des C-Atoms. — 4. Räumliche Anordnung und Charakter der Valenzen des N-Atoms. — 5. Zur weiteren Kritik des Sommerfeldschen Theorems von der kugelsymmetrischen Struktur chemischer Atome.

Einleitung, die feste r\u00e4umliche Anordnung der Atome innerhalb eines chemischen Molek\u00fcls

Wie von vornherein zu vermuten war und die bisherige Erfahrung bestätigt hat, besteht zwischen der Struktur eines chemischen Atoms und den Eigenschaften der von ihm ausgesandten Strahlung ein bestimmter Zusammenhang. So bedingt die Axialität der Atomstruktur die Erscheinung der Analogie zwischen den Serien des elektrisch gespannten Wasserstoffatoms und den Serien der Oberflächenelektronen eines schweren Atoms, ferner die Erscheinung der Dissymmetrie der Emission von Serienlinien aus einem Aggregat axial geordneter H- oder He-Atome und die Erscheinung der Axialität der K-Strahlung des Broms aus Dibromanthrazen.

Es erhebt sich die Frage, ob es außer den vorstehenden Erfahrungen auf optischem Gebiet noch andere Gebiete der Erfahrung gibt, auf denen uns die Axialität der Atomstruktur als eine grundlegende Eigenschaft der chemischen Elemente entgegentritt. Dies ist vor allem auf dem Gebiete der Chemie zu erwarten. Es ist also zu fragen, welche chemischen Erfahrungen vorliegen, aus denen auf eine Axialität der Atomstruktur geschlossen werden kann.

Die Analyse von chemischen Verbindungen brachte die Erkenntnis, daß in einer Verbindung von bestimmten chemischen und physikalischen Eigenschaften chemisch verschiedene, je aber für sich einheitliche Stoffmengen in der Form einer räumlich diskontinuierlichen Verteilung von stofflichen Individuen oder Atomen enthalten sind, und zwar in einem bestimmten Gewichtsverhältnis der enthaltenen Elemente und somit in einem bestimmten Zahlenverhältnis der Atome der beteiligten chemischen Elemente.

Auf Grund dieser Erkenntnis entwickelte sich der Begriff des chemischen Moleküls als eines Individuums, welches der stofflich kleinste Träger der Eigenschaften einer chemischen Verbindung ist und innerhalb dessen eine bestimmte Anzahl von Atomen miteinander in einem Zusammenhang stehen. Der nächste Schritt in der Analyse und Beschreibung der Eigenart einer chemischen Verbindung bestand in der Erkenntnis, daß die Eigenart eines chemischen Moleküls außer durch die an ihm beteiligten Atome durch die Art ihrer wechselseitigen räumlichen Anordnung bestimmt wird. Für den Fall, daß ein chemisches Molekül auch als ein selbständig bewegliches (physikalisches) Molekül in einer Flüssigkeit oder einem Gas aufzutreten vermag, nahm jene Erkenntnis die spezielle Form an, daß ein solches chemisches Molekül eine ihm eigentümliche Konstitution, Konfiguration oder Struktur besitzt, welche durch die räumliche wechselseitige Anordnung der an ihm beteiligten Atome gegeben ist. Die Ermittlung der Konstitution des Moleküls einer chemischen Verbindung von bestimmter Eigenart gilt heute als das letzte Ziel der chemischen Analyse.

Zur Erklärung des Zustandekommens und der Eigenart eines chemischen Moleküls wurde frühzeitig der Kraftbegriff aus der Physik herangezogen. Es wurden nämlich die chemischen Atome mit Kräften oder Valenzen begabt, welche vermöge einer durch sie bewirkten wechselseitigen Anziehung der Atome diese zu der Gruppierung innerhalb eines Moleküls führen und die molekulare Konfiguration gegenüber störenden Einflüssen von außen aufrechterhalten. In der dynamischen Beurteilung eines chemischen Moleküls wird demnach gefolgert, daß in

dem Verband eines chemischen Moleküls an jedem einzelnen Atom ein Gleichgewicht der an ihm angreifenden Kräfte besteht, insonderheit zwischen zwei unmittelbar benachbarten Atomen, so daß bei Änderung ihrer wechselseitigen räumlichen Lage infolge einer äußeren Einwirkung eine Kraft aus den zwei Atomen sich entwickelt, welche entgegengesetzt der von außen kommenden störenden Kraft ist und die Atome in ihre wechselseitige Gleichgewichtslage zurückzutreiben sucht.

Die Begabung des einzelnen chemischen Atoms mit einem Kraftfeld für die Wirkung auf ein anderes Atom in dem Gleichgewichtsverband eines chemischen Moleküls führt dazu, die Eigenart eines Atoms, welche sein chemisches Verhalten anderen Atomen gegenüber bestimmt, in einer Eigenart seines Kraftfeldes zu suchen. Insofern die Eigenart der räumlichen Anordnung der Atome in der Figur eines Moleküls durch die räumliche Eigenart oder Struktur des Kraftfeldes des einzelnen Atoms bedingt ist, dürfen wir erwarten, daß sich umgekehrt aus der experimentellen Erforschung der Struktur gewisser chemischer Moleküle eine Folgerung auf die räumliche Eigenart der Struktur des Kraftfeldes des Atoms gewisser Elemente ziehen läßt.

ľ

r

a e

n

•

n

n

e

e

n

2. Folgerung aus der asymmetrischen und der ringförmigen Bindung des Kohlenstoffatoms

Wenn in einem chemischen Molekül ein Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Radikalen durch die Wirkung der Valenzkraftfelder des C-Atoms und der um es gruppierten Radikale verbunden ist, so tritt eine solche Verbindung in zwei Formen auf, welche die Polarisationsebene des Lichtes entgegengesetzt drehen und enantiomorph kristallisieren. Dieser feste Zusammenhang zwischen der asymmetrischen Bindung eines C-Atoms und der optischen Aktivität und kristallographischen Enantiomorphie ist durch die Erfahrung in einer großen Anzahl von Fällen sichergestellt. Aus ihm lassen sich nachstehende grundlegende Folgerungen über die räumliche Struktur der Valenzfelder des C-Atoms ziehen.

An der Oberfläche des C-Atoms kommen in der chemischen Wechselwirkung mit anderen Atomen, wie C-, H- und Cl-Atomen vier unter sich gleiche, aber je für sich wirkende Valenzfelder vor. Das einzelne C-Valenzfeld hat eine ausgezeichnete Achse oder axiale Struktur; seine chemische Bindung mit einem gleichartigen axialen Valenzfeld eines anderen Atoms erfolgt in der Weise, daß die Achsen der zwei Valenzfelder zusammenfallen oder wenigstens einen bestimmten Winkel miteinander bilden. Diese chemische Bindung der Achsen der Valenzfelder aneinander setzt auf Grund eines durch sie bedingten Kraftgleichgewichtes einer Änderung des Winkels zwischen den Valenzachsen ebenso wie einer Änderung des Abstandes der zwei verbundenen Valenzfelder eine rücktreibende Kraft entgegen und erhält so die räumliche Anordnung der Atome in der asymmetrischen Bindung aufrecht.

Besäße das Valenzfeld des C-Atoms kugelsymmetrische Struktur, wäre also seine Stärke in allen Punkten gleichen Abstandes vom Atomzentrum rings um dieses gleich groß, so würden vier um es angeordnete, mit ihm chemisch verbundene Radikale nicht in zwei enantiomorphen Konfigurationen festgehalten bleiben, sondern sie würden von den Störungen durch die molekularen Zusammenstöße in sehr kurzer Zeit in alle möglichen wechselseitigen Lagen entlang der Oberfläche des zentralen C-Atoms unter Erhaltung ihrer Abstände von dessen Mittelpunkt verschoben werden.

Gemäß den vorstehenden Folgerungen ist die asymmetrische Bindung des C-Atoms von grundlegender Bedeutung für die Erkenntnis der räumlichen Eigenart des chemisch wirksamen Kraftfeldes an der Oberfläche des C-Atoms; sie läßt die Axialität der Struktur des einzelnen Valenzfeldes und das Vorkommen von vier einzeln wirksamen derartigen Feldern an der Oberfläche des C-Atoms erkennen.

Außer der asymmetrischen Bindung des C-Atoms gibt es noch eine andere chemische Erfahrung, aus welcher sich sowohl die Axialität des einzelnen Valenzfeldes wie das Vorkommen von vier axialen Valenzfeldern am C-Atom folgern läßt. Es ist dies die Bindung von C-Atomen in ringförmigen chemischen Molekülen unter Festlegung der vier Valenzachsen jedes einzelnen C-Atoms in chemischen Bindungen. Es ist heute in der chemischen Erfahrung außer jeden Zweifel gestellt, daß es eine große Zahl von Kohlenstoffverbindungen gibt, in welchen C-Atome untereinander oder auch mit N-Atomen zu Ringen von mannigfaltigen Konfigurationen zusammengebunden sind. Es sei für den Zweck der vorliegenden allgemeinen Betrachtung hier lediglich an die Konstitutionsformel von Tetra-

d

R

P

fe

methylen-dihydro-Mesoporphyrin¹) erinnert. In seinem Molekül sind 20 C-Atome und 4 N-Atome in einem Hauptring und 4 Seitenringen aneinandergereiht. Der Aufbau eines so komplizierten Moleküls ist nur auf Grund des Vorkommens von vier axial wirkenden Valenzfeldern am C-Atom möglich; das Molekül kann sich gegenüber den Störungen der molekularen Stöße nur dadurch behaupten, daß die Valenzachsen der ringförmig angeordneten Atome einer Verdrehung gegeneinander

Fig. 1

eine rücktreibende Kraft entgegensetzen. Besäßen die Valenzfelder in dem betrachteten ringförmigen System keine Achsen, sondern hätten sie kugelsymmetrische Struktur rund um jedes einzelne C-Atom, würde also die wechselseitige Bindung von Atomen nur durch den Abstand der Atommittelpunkte bestimmt, dann würden sich die 20 C- und die 4 N-Atome in einem ebenen Ring von so großer Ausdehnung weder anordnen noch auch gegenüber den Störungen durch molekulare Stöße halten lassen; sie würden sich vielmehr in kürzester Frist unter der Wirkung der kugelsymmetrischen Valenzfelder nach der Regel kleinsten Abstandes voneinander oder "dichtester Packung" ordnen.

Eine Stütze für die Folgerung der Axialität der 4 Valenzfelder des C-Atoms ist auch die Erfahrung über die Stabilität

¹⁾ H. Fischer, Chem. Ber. 60. S. 2640. 1927.

der verschiedenen vorkommenden C-Ringe. Wie A. v. Bayer¹) gezeigt hat, ist in einem C-Fünfring von fünf einfachen Bindungen der Winkel zwischen zwei verbundenen C-Valenzachsen kleiner als in einem Drei-, Vier-, Sechs- oder Siebenring; dem Minimum von Neigung der verbundenen Valenzachsen gegeneinander im Pentamethylenring entspricht nach v. Baeyer das Maximum der chemischen Beständigkeit dieses Ringes in der Reihe der genannten Ringe.

Physikalische Deutung der chemischen Erfahrung der Axialität der Valenzfelder des C-Atoms

Das allgemeinste Ergebnis der chemischen Erfahrung über die räumliche Eigenart des Valenzkraftfeldes des C-Atoms, nämlich die Erkenntnis des Vorkommens von vier je einzeln axial wirkenden Valenzfeldern längs vier tetraedrisch angeordneten Achsen wurde von den Chemikern bereits vor etwa 45 Jahren gewonnen. A. v. Baeyer¹) hat diese Erkenntnis 1885 in folgendem Satze formuliert: "Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der Kugel mit den Tetraederecken verbinden und welche miteinander einen Winkel von 109° 20′ miteinander machen. Die Richtung dieser Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch mit der Größe der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat."

Diese Kennzeichnung der räumlichen Eigenart des Valenzfeldes des C-Atoms deckt sich sachlich mit der Folgerung, welche hinsichtlich der räumlichen Eigenart der Struktur des C-Valenzfeldes aus gewissen chemischen Erfahrungen in dem vorausgehenden Abschnitt gezogen wurde. Was nämlich v. Baeyer als Richtung der Wirkung der einzelnen C-Valenz auffaßt, ist in meiner Formulierung die Achse des einzelnen Valenzfeldes. Und wenn v. Baeyer von dem Auftreten einer Spannung bei Ablenkung einer Valenzrichtung in einer chemischen Bindung spricht, so bedeutet dies in meiner Formulierung das Auftreten einer Drehkraft an den Achsen zweier chemisch

aufeinander wirkenden Valenzfelder.

Es ist bemerkenswert, daß die Axialität der Atomstruktur von physikalischer Seite und auf physikalischem Wege erst

¹⁾ A. v. Baeyer, Chem. Ber. 18. S. 2278. 1885.

fast fünfzig Jahre später aufgedeckt wurde. Dabei ist die von mir gegebene optische Beweisführung für die Axialität der Atomstruktur umständlicher und weniger anschaulich als die chemische Beweisführung für den Fall des Kohlenstoffatoms.

Insofern der Chemiker sich auf die Erforschung der Atomanordnung in chemischen Molekülen beschränkte, konnte er aus seiner Erfahrung wohl die räumliche Eigenart der chemisch wirksamen Valenzfelder der Atome gewisser Elemente ableiten: indes konnte er die Natur des chemisch wirksamen Kraftfeldes nicht aufklären. Diese Aufgabe verblieb dem Physiker. Er konnte ihre Lösung erst versuchen, nachdem das Elektron entdeckt und als Bestandteil des chemischen Atoms nachgewiesen war. Einen derartigen Versuch¹) habe ich im Jahre 1908 mit meiner Valenzelektronhypothese gemacht, indem ich annahm, daß der Träger des einzelnen chemischen Valenzfeldes ein Elektron an der Atomoberfläche sei. Die chemische Erfahrung von der festen räumlichen Anordnung von Valenzachsen, insbesondere beim C-Atom, deutete ich gemäß dieser Valenzelektronhypothese dahin, daß die vier Valenzelektronen des C-Atoms an vier ausgezeichneten Punkten der Atomoberfläche in einem Gleichgewichtszustand dem Atomrest gegenübergestellt seien.

S

8

n

d

r

g

e

5,

r

n

h

Z

n

er

i-

g

h

ır

st

Die Valenzelektronhypothese fand rasch allgemein Eingang in die Literatur. Auch Bohr legte sie seiner Atomtheorie zugrunde; indes fixierte er nicht wie ich die Valenzelektronen an bestimmte Gleichgewichtslagen in räumlich angeordneten Achsen, sondern ließ sie auf Bahnen in einem kugelsymmetrischen elektrischen Feld um den positiven Atomkern laufen. Diese Vorstellung der Bewegung der Ladung der Valenzelektronen in einem kugelsymmetrischen elektrischen Feld liegt auch den Theoremen Schrödingers (Verschmierung der Elektronenladung) und Sommerfelds (Wimmelbewegung der Elektronen) zugrunde. Diese Vorstellung ist indes unvereinbar mit der chemischen Erfahrung der Axialität des einzelnen C-Valenzfeldes und der festen tetraedrischen Anordnung der vier C-Valenzen. Wenn der Träger des einzelnen chemischen Valenzfeldes ein einzelnes Oberflächenelektron ist — daran ist heute kaum mehr zu zweifeln —, dann ist die Folgerung unabweisbar, welche ich bereits im Jahre 1908 aus der che-

¹⁾ J. Stark, Jahrb. d. Rad. u. El. 5. S. 124, 1908.

mischen Erfahrung gezogen habe, daß nämlich die Valenzelektronen wenigstens beim C-Atom im energetisch tiefsten Zustand an bestimmte Gleichgewichtslagen auf festen tetraedrisch angeordneten Achsen gebunden sind.

In der Gleichgewichtslage eines Valenzelektrons gegenüber seinem Atom halten sich an ihm zwei entgegengesetzt gerichtete Kräfte das Gleichgewicht. Die eine von diesen ist eine elektrische Schubkraft auf das Elektron, welche dieses in der Richtung auf den positiven Atomkern zu ziehen sucht. Die Frage nach der Natur der ihr entgegengesetzten Kraft habe ich im Jahre 1908 noch offengelassen; im Jahre 1928 habe ich in meiner Atomstrukturschrift¹) die Hypothese aufgestellt, daß sie aus einer Strömung elektromagnetischer Energie an der Elektronoberfläche entspringt (innerkinetische Kraft) und infolge einer Dissymmetrie dieser Strömung das Valenzelektron von seinem Atom weg nach außen zu drücken sucht. Außerdem gab ich dem Feld des Valenzelektrons durch Zuordnung eines magnetischen Momentes eine Achse und eine Richtung in dieser. Aus dieser Axialität des Valenzelektronfeldes folgt die Entwicklung einer Drehkraft auf seine Achse, wenn das Elektron aus der Achsenlage seines Gleichgewichtes durch einen Einfluß von außen herausgedreht wird.

Diejenige Art von chemischer Bindung eines Atoms, insonderheit des C-Atoms, welche den Gegenstand der obigen chemischen Erfahrungen bildet, ist dadurch gekennzeichnet, daß in ihr die Axialität des einzelnen Valenzfeldes mit dem Ergebnis der festen Einstellung seiner Achse zur Wirkung kommt: sie kann darum als Valenzbindung oder axiale Bindung bezeichnet werden. Außer ihr tritt in der chemischen und kristallographischen Erfahrung noch diejenige Art chemischer Bindung zwischen benachbarten Atomen auf, bei welcher die Wirkung der Drehkraft auf die Einstellung der Atome neben den Schubkräften auf die Elektronen und Atome, also neben den allein durch den wechselseitigen Abstand von Atomoder Molekülflächen bedingten elektrischen Kräften verschwindet. Diese Art von chemischer Bindung liegt z. B. in dem Fall des Kristallgitters des Chlornatriums vor, in welchem ein jedes positive Na-Ion von sechs negativen Cl-Ionen und

J. Stark, Atomstruktur und Atombindung, Polytechnische Buchhandlung A. Seydel. Berlin 1928.

4. Räumliche Anordnung und Charakter der Valenzen des N-Atoms

aufbauen.

e

0

n

Während über die räumliche Anordnung und die Wirkungsweise der 4 Valenzen des C-Atoms die chemischen Lehrbücher bestimmte und klare Angaben enthalten, fehlen in ihnen entsprechende Angaben über die Valenzen des N-Atoms. Und selbst die erfahrensten und erfolgreichsten Organiker kommen in Verlegenheit, wenn man sie bittet, ein Bild von den 5 Valenzen des N-Atoms zu geben, das dem Bilde vom C-Atom entspricht. Es ist zwar bereits eine große Zahl von Stickstoffverbindungen hinsichtlich der räumlichen Anordnung der Atome in ihrem chemischen Molekül erforscht; aber es werden ihre Besonderheiten als einzelne Tatsachen nebeneinander aufgezählt, ohne daß sie durch ein sie bedingendes Bild von der Struktur des N-Atoms in einen kausal einheitlichen Zusammenhang gebracht werden.

In meiner bereits erwähnten Schrift über Atomstruktur und Atombindung habe ich ein Bild von der räumlichen Anordnung der Valenzen des N-Atoms in großen Zügen entworfen. Im Nachstehenden sei dieses Bild eingehend experimentell begründet.

In dem Benzyl-allyl-methyl-phenylammoniumbromid befindet sich je eine C-Valenz der Benzylgruppe C_7H_7 , der Allylgruppe C_3H_5 , der Methylgruppe CH_3 und der Phenylgruppe C_6H_5 in Bindung mit je einer Valenz des N-Atoms. Da jedem einzelnen C-Valenzfeld als Träger ein Valenzelektron an der Oberfläche des C-Atoms entspricht, so ist zu folgern, daß in der gekennzeichneten chemischen Bindung des N-Atoms an vier C-Atome vier Valenzelektronen des N-Atoms gegenüber vier C-Valenzelektronen wirksam sind. Weil diese vier Valenzelektronen des N-Atoms in chemischen Bindungen sich ähnlich den Valenzelektronen

elektronen metalloidaler Atome verhalten, seien sie metalloidal genannt. Außer den vier metalloidalen Valenzelektronen tritt am N-Atom in der Verbindung des Benzyl-allyl-methyl-phenyl-ammoniumbromids noch ein fünftes Valenzelektron auf; dieses ist gemäß der Erfahrung über die elektrolytische Dissoziation an das Br-Atom gebunden, kann rund um seinen positiven Atomrest, ohne an eine ausgezeichnete Achse gebunden zu sein, eine beliebige Lage haben, ja im Zustand der elektrolytischen Dissoziation sich zusammen mit dem es festhaltenden Br-Atom auch völlig aus dem Anziehungsbereich des positiven Ammoniumions entfernen; auf Grund dieses Verhaltens sei das fünfte Valenzelektron des N-Atoms elektropositiv oder metallisch genannt, da es sich in dem betrachteten Zustand der Bindung des N-Atoms wie das Valenzelektron eines metallischen oder elektropositiven Elements verhält.

Gemäß der vorstehenden Feststellung besitzt das N-Atom im Zustand der chemischen Bindung an fünf einwertige Radikale fünf Valenzelektronen: vier axial gebundene metalloidale Elektronen und ein nur elektrisch oder abständlich an es gebundenes metallisches Elektron. Nach dieser Feststellung erhebt sich die Frage, in welcher Weise die Achsen der vier metalloidalen Valenzelektronen des N-Atoms angeordnet sind. d

SC

ve

bi

Ä

is

V

A

A

ke

W

W

ha

N.

ele

N.

die

Va

Aus der Tatsache, daß das oben gekennzeichnete Ammoniumbromid in zwei kristallographisch enantiomorphen und optisch entgegengesetzt aktiven Formen auftritt, läßt sich folgern, daß die vier metalloidalen Valenzelektronen des N-Atoms in der Form eines Tetraeders angeordnet sind, daß also ihre Achsen nicht in einer Ebene liegen, sondern ähnlich den vier Valenzachsen des C-Atoms räumlich gelagert sind. Dem metallischen oder elektropositiven Valenzelektron des N-Atoms kommt in dessen Zustand der fünfwertigen chemischen Bindung keine bestimmte Achsenlage in bezug auf sein N-Atom zu, wie bereits bemerkt wurde.

Gemäß der chemischen Erfahrung vermag das N-Atom außer im Zustand der fünfwertigen Bindung auch in dreiwertiger Bindung aufzutreten, so z.B. in der Bindung an drei Kohlenstoffatome wie in den Trialkylaminen. Da an dem dreiwertig gebundenen N-Atom offenbar ebenso wie an dem fünfwertig gebundenen N-Atom dessen fünf Valenzelektronen vorhanden sind, so ist aus den Erfahrungen über die dreiwertige

und die fünfwertige Bindung des N-Atoms zu folgern, daß von den vier metalloidalen Valenzelektronen des N-Atoms zwei vor den zwei anderen dadurch ausgezeichnet sind, daß sie außer einer Valenzbindung bleiben können; tritt dieser Fall ein, dann zeigt das fünfte Valenzelektron nicht mehr metallischen Charakter wie in der fünfwertigen Bindung, sondern tritt in eine axiale, elektrolytisch nicht mehr dissoziierbare Bindung ein, welche chemisch von den axialen Bindungen der zwei anderen wirksam gebliebenen Valenzelektronen nicht mehr unterschieden werden kann.

S

n

n

1,

n

n 1-

h

es

)-

m

le

k-

es

ie

Z-

n-

nd

ch

ms

re

ier

al-

mt

ine

its

om

ei-

rei

rei-

nf-

nen

ige

Gemäß den vorstehenden Folgerungen sind die fünf Valenzelektronen des N-Atoms hinsichtlich ihrer Bindefähigkeit in drei Gruppen zu teilen: zwei metalloidale Valenzelektronen von elektronegativem Charakter, die außer Valenzbindung bleiben können; ein Valenzelektron von schwach elektropositivem Charakter, das in der fünfwertigen Bindung des N-Atoms elektrolytisch dissoziierbar geworden ist, und zwei metalloidale Valenzelektronen von elektrozwiefachem Charakter, die sowohl in der dreiwertigen wie in der fünfwertigen Bindung des N-Atoms in einer Valenzbindung gegenüber einem anderen Valenzelektron stehen. Die Änderung des Charakters des schwach elektropositiven Elektrons ist fest verknüpft mit dem Eintritt der zwei elektronegativen Valenzen in eine axiale Bindung.

Auf Grund des Vorhandenseins zweier elektronegativer und zweier elektrozwiefacher Valenzelektronen am N-Atom läßt sich an diesem eine ausgezeichnete Achse feststellen; es ist dies die Achse durch das Atomzentrum, welche den Winkel zwischen den Achsen der zwei elektrozwiefachen Valenzen halbiert. Solange keine widersprechenden Erfahrungen vorliegen, dürfen wir wohl annehmen, daß diese ausgezeichnete Atomachse auch den Winkel zwischen den Achsen der zwei elektronegativen Valenzen halbiert. Diese ausgezeichnete Atomachse sei Hauptachse des N-Atoms genannt.

Es fragt sich nun, wie die Achse der fünften Valenz des chemisch unverbundenen N-Atoms, also die Achse der schwach elektropositiven dritten Valenz des dreiwertig gebundenen N-Atoms in bezug auf die Hauptachse des Atoms liegt. Wenn die zwei elektrozwiefachen Valenzen und die zwei elektronegativen Valenzen je untereinander gleich sind und die Hauptachse die Winkel zwischen ihren Achsen halbiert, so muß die Achse der

fünften, schwach elektropositiven Valenz mit der Hauptachse des Atoms zusammenfallen. An diese Folgerung schließt sich sofort die Frage, ob die fünfte Valenz auf der Seite der zwei elektronegativen Valenzen oder auf der Seite der zwei elektrozwiefachen Valenzen liegt. Diese Frage ist in den Figg. 2 und 3 veranschaulicht; in ihnen ist in der bei den Chemikern üblichen Weise der Ort und die Achse einer Valenz durch Striche dar-

gestellt, die vom Atomzeichen weglaufen; die Achsen der elektronegativen Valenzen sind quer gestrichelt, um sie als solche zu kennzeichnen, ferner um anzudeuten, daß sie nicht in der Zeichenebene wie die übrigen Valenzachsen, sondern in einer dazu senkrecht stehenden Ebene liegen.

Die Frage, ob die elektropositive Valenz des N-Atoms gemäß der Fig. 2 zwischen den zwei elektrozwiefachen Valenzen liegt oder gemäß der Fig. 3 zwischen den zwei elektronegativen

$$H \xrightarrow{\times} N \bigcirc N \xrightarrow{\times} H$$

Fig. 4

Valenzen, kann natürlich nur auf Grund der chemischen Erfahrung beantwortet werden. Wäre die Anordnung gemäß Fig. 3 Wirklichkeit, so müßte die Darstellung einer Stickstoffwasserstoffverbindung gemäß der Fig. 4 (Diazowasserstoff oder Diimin) möglich sein. Denn das so gebaute Molekül des Diazowasserstoffs wäre in bezug auf eine Ebene senkrecht zu der Achse der Doppelbindung zwischen den zwei N-Atomen ebenso symmetrisch wie das analog gebaute Äthylen und müßte darum ähnlich wie dieses so weit stabil sein, daß es chemisch nachgewiesen werden könnte. Wie mir indes ein sehr guter Kenner der Stickstoffchemie und sehr erfolgreicher experimenteller Arbeiter auf diesem Gebiet versichert hat, sind bisher alle

Bemühungen zur Darstellung des hypothetischen Diazowasserstoffs erfolglos gewesen. Hieraus ziehe ich den Schluß, daß die elektropositive N-Valenz nicht zwischen den zwei elektronegativen Valenzen gemäß Fig. 3 liegt, sondern zwischen den zwei elektrozwiefachen Valenzen gemäß Fig. 2.

des

ort

ro-

vie-

1 3

ien

ar-

der

als

cht

ern

ms

zen

ven

Er-

ıäß

off-

der

zoder

nso

um ch-

ner

ller

alle

Die räumliche Anordnung der N-Valenzen gemäß Fig. 2 läßt verstehen, warum die Bildung eines stabilen Diazowasserstoffmoleküls nicht möglich ist. Sollen nämlich die zwei elektrozwiefachen Valenzen zweier N-Atome eine Doppelbindung miteinander (Diazobindung) ähnlich der Äthylenbindung zweier C-Atome eingehen, so müssen zuvor die zwei zwischen ihnen liegenden elektroposit ven Valenzelektronen aus dem Zwischenraum zwischen ihnen heraustreten, indem gleichzeitig die elektronegativen Valenzen der zwei N-Atome in eine chemische Bindung eintreten. Die verschiedenen Formen des Diazowasserstoffmoleküls, die sich bei chemischer Bindung der von ihrem Platz verdrängten metallisch gewordenen Valenzelektronen an elektronegative N-Valenzen und bei gleichzeitiger Bindung zweier H-Atome an zwei negative N-Valenzen hypothetisch konstruieren lassen, sind aber alle dissymmetrisch. abweichend von der Fig. 4 und von der Figur des Athylens gebaut und aus diesem Grunde instabil. Nur wenn wenigstens eines der verdrängten, metallisch gewordenen elektropositiven N-Elektronen an ein negatives Radikal gebunden wird und zusammen mit diesem gegenüber der positiven Diazogruppe den Charakter eines negativen Ions annimmt, wenn also ein "Diazoniumsalz" gebildet wird, kann sich die Diazobindung in einer offenen Kette stabilisieren.

Gegen die Anordnung der Stickstoffvalenzen gemäß Fig. 2 und gegen die Unterscheidung zwischen den zwei elektrozwiefachen N-Valenzen und der schwach elektropositiven Valenz in der dreiwertigen Bindung des N-Atoms scheint folgender Einwand möglich zu sein. Diese Anordnung läßt zwei stereoisomere Amine von den Formen in Fig. 5 und Fig. 6 zu; da aber derartige stereoisomere Amine bis jetzt noch nicht aufgefunden worden sind, so ist zu folgern, daß die drei N-Valenzen in der dreiwertigen Bindung einander gleich sind und ihre drei Achsen gleichgroße Winkel miteinander bilden. Bei dieser Folgerung ist indes die Voraussetzung gemacht, daß in der Wirklichkeit drei dicht nebeneinander an drei

N-Valenzen gebundene Radikale ebenso dauernd und unverändert ihren Platz am N-Atom behalten, wie dies bei der auf dem Papier konstruierten geometrischen Figur der Fall ist. Diese Voraussetzung ist zweifellos nicht richtig. Wenn nämlich schon an dem C-Atom, dessen vier Valenzachsen große Winkelabstände haben, in der Lösung einer optisch aktiven Substanz unter dem Einfluß der molekularen Zusammenstöße ein Platzwechsel zwischen vier verschiedenen Radikalen gemäß der Erfahrung der Razemisierung stattfinden kann, so ist dies in sehr viel größerem Maße für die dicht beieinander sitzenden drei N-Valenzen gemäß Fig. 2 zu erwarten. Wegen

der unmittelbaren Nähe der schwach elektropositiven N-Valenz bei und zwischen den zwei elektrozwiefachen Valenzen stellt sich durch den Platzwechsel zwischen den drei an sie gebundenen Radikalen in kurzer Zeit diejenige Anordnung derselben, also dasjenige Isomere in überwiegender Menge her, welches das energieärmste ist; und selbst wenn das zweite Isomere in erheblichem Betrage vertreten ist, so lassen sich die zwei Isomeren doch nicht voneinander trennen, da sich in jeder Komponente nach kurzer Zeit wieder das Gleichgewicht zwischen den zwei Isomeren herstellen würde.

Das im vorstehenden entworfene Bild von dem Charakter und der räumlichen Anordnung der Valenzelektronen des N-Atoms läßt alle bisherigen Erfahrungen der Chemie über die Verbindungen des N-Atoms mit C-, H-, Cl- und N-Atomen zwanglos in einen kausal einheitlichen Zusammenhang bringen. Dies werde ich für den chemischen Interessenten ausführlich an einer anderen Stelle zeigen.

Zur weiteren Kritik des Sommerfeldschen Theorems von der kugelsymmetrischen Struktur chemischer Atome

Die grundlegende Bedeutung der Erkenntnis der Axialität der Atomstruktur erhellt aus dem Gegensatz, in welchem sie zu der modernen Theorie steht, wie sie vor allem durch Sommerne

n

e-80

er

n

lt

en

so as

r-

0-

nen

er

es

er

en n.

an

ät

r-

feld vertreten wird. Während ich die Axialität der Atomstruktur aus einer ziemlich umfangreichen optischen und aus der noch reicheren chemischen Erfahrung als allgemeinste räumliche Eigenart der Statik und Dynamik der Elektronen an der Oberfläche und im Innern der Hülle der Atome gefolgert und diese Erkenntnis in der Auffindung neuer Erscheinungen fruchtbar gemacht habe, hat A. Sommerfeld auf Grund einer von ihm und anderen beliebten Interpretation einer Differentialgleichung, von der zuvor Schrödinger eine andere Interpretation gegeben hatte, das Theorem aufgestellt, daß die Struktur von Atomen wie diejenige von Wasserstoff, Kohlenstoff oder Gold kugelsymmetrisch sei. Nach ihm kommen zwar an der Oberfläche und im Innern der Hülle des einzelnen chemischen Atoms Elektronen von korpuskularer Natur vor, aber das einzelne Elektron hat nach ihm nicht eine ausgezeichnete Lage gegenüber dem Atomkern, bewegt sich auch nicht auf einer ausgezeichneten Bahn um den Kern, sondern wimmelt in dem ganzen Raumgebiet des Atoms unregelmäßig umher, und wenn das herumwimmelnde Elektron Sommerfelds in eine Wirkung nach außen tritt, dann hängt diese Wirkung nicht von der momentanen Lage des Elektrons ab, sondern sie erfolgt so, als wenn das Elektron auf Grund einer Erinnerung an frühere Lagen und einer Voraussicht späterer Lagen gleichzeitig in allen von ihm der Reihe nach durchwimmelten Punkten des Atomgebietes mit einem Ladungsbetrag vorhanden wäre, welcher proportional ist der durchschnittlichen Aufenthaltsdauer an dem einzelnen Orte. Gemäß dieser Auffassung Sommerfelds sind an der Oberfläche des C-Atoms nicht vier Valenzelektronen in ausgezeichneten Lagen oder Bahnen angeordnet, sondern die sechs Elektronen in der Hülle des C-Atoms stellen eine Wolke zeitlich und räumlich unregelmäßig herumwimmelnder Ladungen dar, welche in kugeliger Symmetrie den Kern des C-Atoms umhüllt.

Ich habe bereits an einer früheren Stelle¹) Gründe dargelegt, aus welchen die Sommerfeldsche Interpretation der Schrödingerschen Differentialgleichung als unvereinbar mit der physikalischen Wirklichkeit abzulehnen ist. Hr. Sommerfeld hat es in der Hauptsache vermieden, sachlich auf meine Kritik einzugehen; er hat vielmehr die von ihm vertretene

¹⁾ J. Stark, Ann. d. Phys. [5] 4. S. 710. 1930.

Theorie vom herumwimmelnden Elektron erneut einem weiteren Kreise als eine feststehende Errungenschaft der modernen Physik vorgetragen¹) und außerdem sind vermutlich unter seiner Mitwirkung im Deutschen Museum in München Modelle des Eisen- und Goldatoms aufgestellt worden, welche die kugelsymmetrische Form der Wolke herumwimmelnder Elektronen rund um das Atomzentrum darstellen sollen. Da in diesem Museum große Leistungen der experimentellen Forschung und der Technik dargestellt sind, die sich nach dem Urteil der Sachverständigen bewährt haben, so mag die Aufstellung der Sommerfeldschen Atommodelle im Deutschen Museum den Eindruck erwecken, als ob auch sie feststehende Ergebnisse der Naturforschung wären.

Bei dieser Sachlage erscheint es mir notwendig, daß ich meine Kritik der Sommerfeldschen Theoreme fortsetze und im Anschluß an meine obigen Ausführungen über die Struktur des C- und N-Atoms auf die Unvereinbarkeit dieser Theoreme mit der chemischen Erfahrung hinweise.

In seinem Vortrag auf der Tagung der Bunsengesellschaft im Jahre 1928 vor physikalischen Chemikern und Chemikern ging Hr. Sommerfeld so weit, daß er die Realität der räumlichen Lagerung der Atome, wie sie durch die Strukturformeln der Chemie dargestellt wird, in Zweifel zog. Gegenüber meinem Einspruch hat er in seinem Würzburger Vortrag vor Mathematikern erklärt: "Ich hätte hier statt "Realität der durch die Strukturformeln dargestellten räumlichen Lagerung' sagen sollen: "Realität der die räumlichen Lagerung darstellenden Bindungsstriche". . . . Die chemischen Bindungsstriche andererseits verlieren charakteristischerweise in der heutigen Theorie ihren lokalisierten Charakter und werden durch eine Wechselwirkung der "Ladungswolken" ersetzt (Heisenbergs Austausch-Energie)."

Wenn der Ausdruck "Realität der die räumliche Lagerung darstellenden Bindestriche" und der Ausdruck "lokalisierter Charakter der chemischen Bindungsstriche" einen bestimmten physikalischen Sinn haben, so kann die wiedergegebene Behauptung Sommerfelds nur bedeuten, daß die Vorstellung von je einzeln axial wirksamen Valenzen an einem chemischen

A. Sommerfeld, Unterrichtsblätter f. Math. u. Naturwiss. 36.
 Nr. 6, 1930.

Atom, insonderheit die Vorstellung von vier tetraedrisch angeordneten Valenzen des C-Atoms lediglich eine Fiktion ist, der in der Wirklichkeit der Atomstruktur keine räumliche Eigenart des ein Atom umgebenden Kraftfeldes entspricht.

r

-

n

n

d

1-

r

n

se.

h

d

ır

ie

ft

n n-

n

m e-

h

n

n

r-

ie

1-

h-

ıg

er

en

6-

ng

en

b6.

Gegenüber diesem Urteil des Hrn. Sommerfeld über die "chemischen Bindungsstriche" möchte ich an ihn folgende Fragen richten: Hält er es für einen Zufall, daß die vermeintliche Fiktion der Chemiker von den tetraedrisch angeordneten und axial wirksamen C-Valenzen ein sehr großes Erfahrungsmaterial zwanglos ordnen und eine große Zahl von Verbindungen in Übereinstimmung mit der Erfahrung vorhersagen ließ? Glaubt er, daß die Chemiker jene vermeintliche Fiktion in Zukunft durch den Begriff der Wechselwirkung der "Ladungswolken" ersetzen werden?

Wenn Hr. Sommerfeld die Axialität und die tetraedrische Anordnung der Valenzen des C-Atoms für irreal erklärt, dann darf man von ihm erwarten, daß er Tatsachen anführt, welche unvereinbar sind mit dieser Vorstellung über die C-Valenzen, welche die Chemiker aus einer außerordentlich reichhaltigen Erfahrung abgeleitet und mit dem größten Erfolg heuristisch zur Auffindung neuer chemischer Verbindungen über ein halbes Jahrhundert lang angewandt haben. Es dürfte Hrn. Sommerfeld schwer fallen, solche Tatsachen zu finden.

Und wenn Hr. Sommerfeld eine kugelsymmetrische Struktur des C-Atoms in der Form einer den Atomkern umgebenden "Ladungswolke" für real erklärt, so darf man von ihm weiter erwarten, daß er Tatsachen anführt, aus welchen zwingend die Existenz einer kugelsymmetrischen Ladungswolke herumwimmelnder Elektronen um den Kern des C-Atoms folgt. Ferner darf man erwarten, daß er die grundlegenden Erscheinungen der asymmetrischen und der ringförmigen Bindung von C-Atomen als notwendige Folgerungen aus der von ihm vertretenen Theorie ableitet.

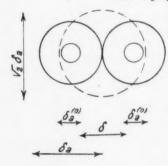
Wer die chemische Erfahrung kennt und durch eigene experimentelle Arbeit ein Gefühl für die physikalische Wirklichkeit gewonnen hat, kann voraussagen, daß es Hrn. Sommerfeld nicht gelingen wird, die Erkenntnis der Axialität der Struktur des C-Atoms als irreal und das Theorem von der kugelsymmetrischen Ladungswolke des C-Atoms als real auf Grund bestimmter Tatsachen nachzuweisen. Trotzdem mag

es wertvoll sein, daß die nach seinem Theorem konstruierten Atommodelle im Deutschen Museum aufgestellt bleiben. Bei ihrem Anblicke mag sich nämlich der Chemiker besonders endringlich bewußt werden, welch große erkenntnistheoretische Leistung die grundlegende Folgerung bedeutet, welche die chemische Forschung aus der Erfahrung über die Valenzen des C-Atoms gezogen hat. Und dem Physiker mag ihr Anblick ein lehrreiches Beispiel sein, wie weit von der Wirklichkeit weg eine dogmatische Theorie trotz einem Jahrhundert experimenteller Forschung sich zu entfernen vermag.

Großhesselohe-München, Juni 1930.

(Eingegangen 14. Juli 1930)

Berichtigung zur Arbeit:



Der Reaktionsverlauf bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen von H. Senftleben u. O. Riechemeier. Ann. d. Phys., 5. Folge, Bd. 6, Heft 1, 1930. S. 105—128.

Die mit Buchstaben versehenen Längenangaben unter Fig. 8 sind falsch gedruckt worden. Die richtige Zuordnung geht aus nebenstehender Figur hervor. X en ei

en ei ei ei ei ei ei ei k

m n e,

d d

8